JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

SIEBZEHNTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

APELT, DÖBEREINER, ELSNER, FIKENTSCHER, FUCHS, HESS, v. KOBELL, LAMPADIUS, MULDER, PALLIARDI, PETZHOLDT, H. ROSE, SCHMIDT, SCHÖNBERG, STEINHEIL WINKLER.

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

SIEBZEHNTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

APELT, DÖBEREINER, ELSNER, FIKENTSCHER, FUCHS, HESS, v. KOBELL, LAMPADIUS, MULDER, PALLIARDI, PETZHOLDT, H. ROSE, SCHMIDT, SCHÖNBERG, STEINHEIL WINKLER.

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

22444

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

D

JAHRGANG 1839.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1839.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des siebzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber einige neue Stickstoffverbindungen und über den Zustand des Stickstoffes in mehreren Verbindungen. Von E. Millon. 1

II. Ueber den Schwarztorf und dessen chemische Eigenschaften, von W. A. Lampadius; nebst Nachrichten über das Vorkommen dieses Torfes im Egerlande, von Dr. Palliardi in Franzensbrunn. 16

III. Versuche über die Benutzung einiger Sorten obergebirgischer Blenden und des Freiberger zinkischen Rohofenbruches zu Anstrichfarben, nebst Vorschlägen zu deren Zubereitung im Grossen. Von W. A. Lampadius. . 26

IV. Kürzere Mittheilungen neuerer Erfahrungen aus dem Gebiete der praktischen Chemie. Von W. A. Lampadius. 34

V. Ueber die Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak. Von H. Rose. 37

VI. Ueber die Purpursäure und ihre Salze. Von J. Fritzsche. 42

VIII. Ueber ein krystallisirtes Hydrat der Harnsäure. Von J. Fritzsche. 56

IX. Ueber die Leucinsalpetersäure. Von G. J. Mulder. . 57

X Ueber die essbaren Vogelnester. Von G. J. Mulder. 59

XI. Literarische Nachweisungen. 63

Zweites Heft.

XII. Ueber den relativen Werth verschiedener Brennhölzer und Holzkohlen. Vom Oberschiedswardein K. A. Winkler. 65

XIII. Ueber die Rectification des Alkohols. Von E. Soubeiran. 91

XIV. Apparat für die Analyse der organischen Substanzen. Von H. Hess. 98

XV. Ueber die Zusammensetzung einiger Stearoptene und ätherischen Oele. Von G. J. Mulder. 102

XVI. Ueber einige Mineralharze. Von James F. W. Johnston. 107

XVII. Ueber den Kaolin oder die Porcellanerden. Von Alexander Brogniart. 118

XVIII. Analyse der Kohlensäure. Von J. W. Döbereiner. 125

XIX. Chemische Apparate. 126

XX. Literarische Nachweisungen. 128

Drittes Heft.

XXI. Ueber das Verhalten des Quecksilbersublimats zu Eiweiss und Käsestoff. Von Dr. L. Elsner. 129
XXII. Betrachtungen über den chemischen Hergang bei der Zersetzung des Sublimats durch Eiweiss. Von Dr. L. Elsner. 138
XXIII. Ueber die Citronensäure und Gallussäure. Von Robiquet. 143
XXIV. Ueber ein neues durch Einwirkung des Jodchlorids auf Kork erhaltenes Product. Von Casaseca. 151
XXV. Analyse und Synthese des Meerschaums. Von J. W. Döbereiner. 157
XXVI. Notiz über das Lantan. 159
XXVII. Ueber ein einfaches Verfahren, den Eisengehalt der Eisenerze so wie anderer eisenhaltiger Körper zu bestimmen und das Verhältniss von Eisenoxyd und Eisenoxydul darin auszumitteln; nebst Bemerkungen über ein Eisenphosphat von Rabenstein bei Bodenmais. Vom Oberbergrath und Conservator Dr. Fuchs. 160
XXVIII. Prüfung der Braunsteinerze auf Sauerstoffgehalt. Von F. C. Fikentscher. 173
XXIX. Ueber die Darstellung künstlicher Rubine. Von Dr. L. Elsner. 175

Viertes Heft.

XXX. Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.
VII. Schreiben des Herrn v. Berzelius an Herrn Pelouze. 177
VIII. Erwiederung des Herrn Dumas auf vorstehendes Schreiben. 182
IX. Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats v. E. Peligot. 183
X. Ueber die Zusammensetzung des Amidons von Payen. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn v. Berzelius. 186
XI. Ueber die Constitution einiger organischen Körper und über die Substitutionstheorie v. Dumas. . 198
Chloressigsäure (Acide chloracétique). . . 202
XXXI. Ueber das Fuselöl der Kartoffeln und seine Verbindungen. Von August Cahours. 213
XXXII. Ueber die Chlorkohlenstoffe CCl und CCl_2. Von V. Regnault. 229
XXXIII. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des in dem Gusseisen und den Stahlsorten enthaltenen Kohlenstoffes. Von V. Regnault. 231
XXXIV. Ueber die quantitative Trennung des Arseniks vom Zinn und das Verhalten des Schwefelzinns in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Von Dr. L. Elsner. . . . 233

XXXV. Ueber die Auffindung in Wasser löslicher Metallverbindungen in Milch, Milch-Kaffee und Chocolade. Von Dr. L. Elsner. 235
XXXVI. Ueber das Antimonoxyd. Von Julius Bourson. . 238
XXXVII. Literarische Nachweisungen. 240

Fünftes und sechstes Heft.

XXXVIII. Ueber das Salicin und die daraus entstehenden Producte. Von R. Piria. 241
XXXIX. Ueber das Phloridzin. Von J. S. Stas. . . . 273
XL. Ueber Phloridzin und Salicin. Von G. J. Mulder. . 298
XLI. Ueber das Zimmtöl und das Phloridzin. Von G. J. Mulder. 303
XLII. Ueber die Zusammensetzung des Salicins. . . 305
XLIII. Ueber die Zusammensetzung des Salicins und Phloridzins. Von R. F. Marchand. 306
XLIV. Ueber einige Verbindungen des Proteïns. Von G. J. Mulder. 312
XLV. Ueber den Farbstoff des Blutes. Von G. J. Mulder. 318
XLVI. Ueber die Hauptsubstanz der Austern. Von G. J. Mulder. 332
XLVII. Ueber den Käsestoff. Von G. J. Mulder. . . . 333
XLVIII. Zusammensetzung des Leimtannates. Von G. J. Mulder. 337
XLIX. Ueber Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Von H. Rose. 340
L. Ueber einige Amalgame. Von A. Damour. . . 344
LI. Ueber den Sodalith und Cancrinit. Von G. Rose. . 348
LII. Ueber die Zusammensetzung der Erde des Giftthales auf Java. Von G. J. Mulder. 351
LIII. Literarische Nachweisungen. 352
Literatur.

Siebentes Heft.

LIV. Wirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol und die daraus entstehenden Producte. Von A. Masson. . 353
LV. Untersuchungen über die Constitution der Zuckersäure. Von Hess. 379
LVI. Ueber Salicin und Phloridzin. Von J. Liebig. . 388
LVII. Ueber die organische Analyse. Von Hess. . . 399
LVIII. Analyse des Anderthalbchlorkohlenstoffes (Sesquichloride of Carbon.) Von T. Richardson. 401
LIX. Ueber Fixirung der Lichtbilder. Von Prof. Dr. von Kobell und Conservator Steinheil. 402
LX. Ueber Schwefelsäure-Bildung. Von H. Rose. . . 407
LXI. Ueber den Mineralkermes. Von H. Rose. . . 411

Achtes Heft.

LXII. Technisch-chemische Untersuchung der Schwarzkohlen aus der Zwickauer Gegend, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit zu Eisenhüttenprocessen. Von H. Schönberg. 417

LXIII. Untersuchung über die Harze des Torfes. Von J. G. Mulder. 444

LXIV. Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung der Oppelsdorfer Schwefelkohle. Von Apelt und Schmid. 453

LXV. Ueber das Verhalten der Kalkerde zur Kieselerde und zur Kohlensäure in der Hitze. Von Dr. Alexander Petzholdt. 464

LXVI. Ueber das krystallisirte Pfeffermünzöl. Von Walter. 475

LXVII. Notiz über das Cubebin. Von Capitaine und Soubeiran. 480

LXVIII. Verbindungen des Chlors mit dem Leime. Von G. J. Mulder. 481

LXIX. Bereitung der Ueberchlorsäure, Chlorsäure und Anwendung derselben zur Analyse. Von Ossian Henry. 486

LXX. Umwandlung des Zuckers in Milchsäure. . . . 487

LXXI. Analyse zweier Kali-Lithionglimmer. Von V. Regnault. 488

LXXII. Ueber einige Varietäten des Diallags. Von V. Regnault. 488

LXXIII. Notiz über die Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen. Von Hess. 490

LXXIV. Ueber Kohlenmetalle. Von Samuel Brown. . 492

LXXV. Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Haarlem für 1839. 493

LXXVI. Literarische Nachweisungen. 495

Literatur.

I.

Ueber einige neue Stickstoffverbindungen und über den Zustand des Stickstoffes in mehreren Verbindungen.

Von

E. MILLON.

(*Annales de Chim. et de Phys.* Septbr. 1838.)

Bromstickstoff.

Man erhält diese Verbindung, wenn man die Auflösung eines alkalischen Bromürs auf Chlorstickstoff tröpfelt. Der Chlorstickstoff muss unter einer dünnen Schicht destillirten Wassers gehalten werden. Es wird eine doppelte Zersetzung bewirkt. Aus Bromkalium z. B. und Chlorstickstoff entsteht Chlorkalium und der erwähnte Bromstickstoff. Man kann sich leicht davon überzeugen; denn wenn man, nachdem man Bromkalium auf Chlorstickstoff hat wirken lassen, die überstehende Flüssigkeit untersucht, so findet man Chlorkalium darin. Um aber dieses Resultat zu erhalten, muss man die Auflösung des Bromkaliums in eine hinlänglich grosse Menge Chlorstickstoff langsam tröpfeln lassen, weil sonst ein Theil des Bromkaliums der Reaction entgehen und man in der Flüssigkeit ein Gemenge von Chlorkalium und Bromkalium finden würde.

In allen Fällen verschwindet, wenn man so, wie ich angegeben habe, zu Werke geht, die gelbe Farbe des Chlorstickstoffes ziemlich schnell. Er wird roth und nimmt eine immer dunklere Farbe an, bis er schwarzroth geworden ist. Alsdann verändert er sich nicht mehr, welche Menge von Brom auch zugesetzt wird. Es hat sich Bromstickstoff gebildet. Er bleibt flüssig, und auf seiner Oberfläche bildet sich eine Gasblase, welche sich vergrössert und ziemlich schnell wieder erzeugt, weil er sich schneller als selbst der Chlorstickstoff zersetzt, und in der Flüssigkeit, worin diess geschehen ist, findet man ein bromwasserstoffsaures Bromammonium (*bromhydrate d'ammoniaque bromuré*).

Diese Stickstoffverbindung hat ein ölartiges Aussehen; sie ist dicht und sehr flüchtig. Beim Verdampfen verbreitet sie einen ekelhaften Geruch und reizt die Augen stark.

Mit Phosphor und Arsenik detonirt der Bromstickstoff mit grosser Heftigkeit, Ammoniakflüssigkeit zersetzt ihn unter Entwickelung dicker weisser Dämpfe. Kurz, alle Eigenschaften dieses Körpers sind wie die des Chlorstickstoffes, zu dem er genau in dem Verhältnisse steht, in welchem das Brom zum Chlor.

Cyanstickstoff.

Wenn man statt Bromkalium Cyankalium anwendet, so sieht man die dem Chlorstickstoffe so charakteristische gelbe Farbe verschwinden, und zugleich zerspringen ziemlich schnell auf einander folgende Gasblasen auf der Oberfläche des Wassers, unter dem der Chlorstickstoff aufbewahrt werden muss. Die Erscheinung bleibt dabei nicht stehen. Dicke weisse Dämpfe bedecken die Oberfläche des Wassers, legen sich nachher an die Schale an, in der die Reaction erfolgt, und fallen nieder. Bei einem Versuche brachte ich ein ziemlich grosses Stück Phosphor in diese Dämpfe, worauf er sich entzündete. Ich brachte Phosphor einer von den Blasen nahe, die auf der Oberfläche des Wassers zersprangen, und es erfolgte eine Explosion, wodurch, da sie sich der ganzen Masse des nicht zersetzten Chlorstickstoffes mittheilte, das Gefäss zerschmettert wurde.

Ich näherte das Ohr dem Gefässe in dem Augenblicke, wo diese Blasen von Cyanstickstoff sich entwickelten, und ich hörte sehr deutlich ein Zischen, das weder bei der Zersetzung des Chlorstickstoffes, noch bei der des Bromstickstoffes vorkommt.

Ich gab mir mehrere Male Mühe, das sich auf diese Weise entwickelnde Gas zu sammeln, erhielt aber immer nur Stickstoff, und ich bemerkte sogleich, dass eine Wassersäule von einigen Centimetern hinreichte, um den Cyanstickstoff zu zersetzen. Auch muss die den Chlorstickstoff bedeckende Schicht Wasser sehr dünn sein, sollen die erwähnten weissen Dämpfe sich reichlich erzeugen.

Ausser dieser Vorsichtsmaassregel muss auch die Auflösung des Cyankaliums mässig verdünnt sein. Ist sie zu concentrirt, so erzeugt sie eine heftige Explosion, und man hat noch mehr Grund, die Explosion zu fürchten, wenn man

das Cyankalium in Stücken anwendet. Ich wäre beinahe das Opfer einer Detonation geworden, die so auf eine ganz unerwartete Weise erfolgte. War die Auflösung zu verdünnt, so erzeugten sich die weissen Dämpfe nicht mehr; es entwickelte sich nur Stickstoff.

Wirkung verschiedener Körper auf Chlorstickstoff.

Schwefelcyankalium erzeugt keine Explosion, es mag nun in fester Form oder in Auflösung sein, es erzeugt aber eine orangegelbe und butterartige Masse, die sich ausserordentlich leicht in dem noch unveränderten Schwefelcyankalium auflöst.

Melonkalium und Fluorkalium haben keine Wirkung.

Einfachschwefelkalium erzeugt ein schmuzig-gelbes und grünliches Pulver, welches obenauf schwimmt.

Jodkalium erzeugt unter denselben Umständen ein feines und schwärzliches Pulver, in dem man Jodstickstoff erkennt Diese Stickstoffverbindung steigt auf die Oberfläche des Wassers und verschwindet ziemlich geschwind, indem sie der Flüssigkeit eine Jodfarbe giebt. Alsdann zersetzt sie sich in dem Ueberschusse von Jodkalium in Folge des Bestrebens dieses letzteren Salzes, ziemlich beträchtliche Mengen von Jod aufzulösen.

Wirkung des Cyankaliums auf Jodstickstoff.

Die merkwürdige Wirkung des Cyankaliums auf Chlorstickstoff veranlasste mich, die Wirkung desselben Salzes auf Jodstickstoff zu untersuchen. Ich wurde aber dabei durch eine neue und sehr sonderbare Erscheinung überrascht. Diess war die völlige Löslichkeit des Jodstickstoffes in Cyankalium ohne alle Gasentwickelung. Die Auflösung ist vollkommen durchsichtig und farblos. Sie concentrirt sich sehr gut im luftleeren Raume und gerinnt zu einer körnigen Masse, in der es unmöglich ist, eine Krystallform zu unterscheiden. Sie hat eine sehr starke Neigung zu zerfliessen. Im Augenblicke ihrer Bildung entwickelt sich ein Geruch, der mit dem des Jodoforms Aehnlichkeit hat. Aber der Safrangeruch entwickelt sich weit stärker, wenn man einige Tropfen Quecksilberchlorid hineingiesst, und es bildet sich zugleich ein gelber Niederschlag. Es gehen dabei innere Reactionen vor, deren Natur mir entgangen

ist, ungeachtet ich mehrere Versuche anstellte, um dieselben zu erkennen.

Zusammensetzung nicht metallischer Stickstoffverbindungen.

Wenn die Zusammensetzung des Chlorstickstoffes und Jodstickstoffes genau bekannt, wenn sie, wie man sie überall angegeben findet, Cl_3N, J_3N wäre, so würde es leicht sein, die Formeln für den Bromstickstoff und Cyanstickstoff daraus abzuleiten. Sie würden ohne Zweifel Br_3N, Cy_3N sein. Das ist aber nicht der Fall. Die directe Analyse konnte unglücklicher Weise noch nicht zur Bestimmung ihrer Elemente dienen, und sie allein kann die Frage entscheidend beantworten, die ganz und gar nicht gleichgültig ist, da sie der Theorie der Amide so nahe liegt. Diese directe Analyse ist mir unmöglich gewesen. Dessenungeachtet hoffe ich durch die folgenden Versuche und Betrachtungen die Auflösung der Schwierigkeit zu befördern, indem ich zeige, dass die Formel dieser verschiedenen Zusammensetzungen nicht Cl_3N, J_3N, Br_3N u. s. w. sein kann.

Ehe ich weiter gehe, will ich nur noch bemerken, dass die angegebene Reaction zwischen Jodkalium und Jodstickstoff die Wichtigkeit hat, dass sie gestattet, von der Zusammensetzung des Jodstickstoffes in strenger Schlussfolge auf die des Chlorstickstoffes zu schliessen, und die Zusammensetzung des Bromstickstoffes und Cyanstickstoffes hängt, wie man gesehen hat, mit der des Chlorstickstoffes zusammen. Auch habe ich mich bei der Untersuchung der Reactionen des Jodstickstoffes länger aufgehalten, da ich es leichter fand, ihn zu erzeugen und zu handhaben.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Jodstickstoff.

Sérullas scheint zuerst bemerkt zu haben, dass der Jodstickstoff in Chlorwasserstoffsäure verschwindet und beim Zusetzen von Kali wieder erscheint. Er erklärt diese Erscheinung aus der Bildung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Wassers:

$$2J_3N + 5H_2O = 2J_2H_2 + J_2O_5 + N_2H_6.$$

Setzt man Kali hinzu, so sind Ammoniak, Jodsäure, Jodwasserstoffsäure anwesend. Es bildet sich wieder Jodstickstoff und fällt nieder.

Die Erscheinung und ihre Erklärung sind richtig. Nur darf man nicht glauben, dass die Erscheinung bei auf einander folgendem Zusetzen von Säure und Kali unaufhörlich wieder erfolgen würde; denn jedesmal, wenn man durch Kali den Jodstickstoff wieder erzeugt, setzt sich Jod ab und es entwickelt sich Stickstoff, was diesem Uebergange aus einem Zustande in den andern bei den Bestandtheilen des Jodstickstoffes ein ziemlich schnelles Ziel setzen würde. Aber bei dieser Operation entging Sérullas ein Umstand. Giesst man 5 bis 6 Tropfen concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf anderthalb oder 2 Grm. gut bereiteten und gut gewaschenen Jodstickstoff, so bemerkt man, dass diese Flüssigkeit keine saure Reaction hat. Die Jodsäure und Jodwasserstoffsäure müssten doch von diesem Augenblicke an sich selbst in beträchtlicher Menge bilden, weil 2 At. Jodwasserstoffsäure und 1 At. Jodsäure auf 1 At. angewandte Chlorwasserstoffsäure erzeugt würden. Allein dem ist nicht so. Die Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Jodsäure sind alle mit Ammoniak gesättigt.

Diess kann man nur dadurch erklären, dass man für den Jodstickstoff eine Formel annimmt, in der die Atome des Stickstoffes der Zahl nach den Atomen des Jods gleich sind, J_3N_3, oder in welche der Wasserstoff zugleich mit dem Stickstoffe eingeht, $J_3N + N_2H_6$. Diess würde auf die Formel der Amide $J_2N_2H_4$ leiten.

Zersetzung des Jodstickstoffes in Wasser.

Die Zersetzung des Jodstickstoffes führt auf denselben Schluss. Wenn diese Zersetzung unter Wasser bewirkt wird, so findet man darin, wie schon Sérullas sehr richtig bemerkte, Jodsäure, Jodwasserstoffsäure und Ammoniak. Ihm ist aber der Zustand der Flüssigkeit in den verschiedenen Momenten ihrer Zersetzung entgangen. Der Jodstickstoff wird fast ganz zersetzt, wenn das Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Die gebildeten Säuren werden mit Ammoniak gesättigt, ausserdem setzt sich Jod ab und entwickelt sich Sauerstoff. Diess ist mit der Formel J_3N unverträglich und nöthigt auf die Formel J_3N_3, oder $J_2N_2H_4$ zurückzukommen.

Die Zersetzung des Jodstickstoffes durch den Stoss spricht ganz für die letztere Formel. Man nehme einige Decigrammen

mit Sorgfalt bereiteten Jodstickstoffes *), lasse ihn, wenn er vollkommen trocken ist, detoniren, und man wird sehen, dass sehr dichte weisse Dämpfe sich fortwährend nach den röthlichen Dämpfen entwickeln, welche im ersten Momente der Explosion zum Vorschein kommen. Diese weissen Dämpfe können aber nur von der Bildung jodwasserstoffsauren Ammoniaks herrühren. Dasselbe muss von dem Chlorwasserstoff-Ammoniak gelten, welches sich bei der Detonation des Chlorstickstoffes erzeugt, und diese Erklärung erläutert einen ziemlich schwierigen Punct der elektrischen Theorie. Ich meine nämlich die Erzeugung des Lichtes bei der Detonation des Chlorstickstoffes und Jodstickstoffes. Es sind nicht mehr Elemente, welche sich trennen, es sind Elemente, welche sich anders ordnen, die aus einer nicht sehr beständigen Verbindung in eine kräftige und beständige übergehen. Das bei der Zersetzung des Chlorstickstoffes erzeugte Licht ist ganz das Licht, welches jede Blase von Chlorgas in dem Ammoniakgas und selbst in der Ammoniakflüssigkeit erzeugt.

Diese Formel, welche Wasserstoff in dem Jodstickstoffe und Chlorstickstoffe annimmt, giebt auch einen hinreichenden Grund zur Bildung des Chlorstickstoffes ab, wenn man einen Strom Chlor in eine Salmiakauflösung streichen lässt. Bei der Theorie, nach welcher diese Zusammensetzung blos durch die Zersetzung des Ammoniaks und den Entstehungszustand des Stickstoffes bei Gegenwart eines Stromes Chlorgas erzeugt wird, fragt man sich unwillkührlich, ob eine so unbeständige Verbindung, wie der Chlorstickstoff ist, sich unter den seiner Bildung so wenig günstigen Umständen erzeugen kann, und man stösst auf einen formellen Zweifel an dem Werthe einer solchen Erklärung. Nimmt man dagegen die Formel $Cl_2 N_2 H_4$ an, so ist der Salmiak wirklich nichts Anderes als Chlorstickstoff plus Wasserstoff, dieser Wasserstoff wurde bei der Operation durch das Chlor entzogen, er wurde in Chlorwasserstoffsäure umgewandelt, während der Körper, welcher zur Formel $Cl_2 N_2 H_4$ hat, sich abscheidet und zu Boden fällt, wegen seiner Unlöslichkeit

*) Jodstickstoff, vermittelst der weingeistigen Jod- und Ammoniaktinctur bereitet, ist demjenigen vorzuziehen, der auf irgend eine andere Weise bereitet wurde.

und seiner Dichtigkeit. Folgende Gleichung giebt übrigens von der Art, wie diess erfolgt, sehr gut Rechenschaft:

$$Cl_2H_2,\ N_2H_6 + Cl_4 = Cl_2N_2H_4 + Cl_4H_4\ *).$$

Ich glaubte einen Augenblick, zu einer directen Analyse des Jodstickstoffes vermittelst Kupferoxydes zu gelangen. Wirklich kann man, so gut gewaschen der Jodstickstoff auch ist, vorausgesetzt, dass er noch feucht ist, ihn mit Kupferoxyd mengen und ihn selbst damit zerreiben, man kann das Gemenge zwischen ungeleimten Papierblättern pressen und es so gut trocknen, als es bei diesem Verfahren möglich ist. Wenn man aber das völlige Trocknen abwartet, so wird das Gemenge detonirend und lässt sich nicht, wie vorher, berühren.

Ich bin daher nicht im Stande, die Formel anzugeben, welche die relativen Verhältnisse des Wasserstoffes im Chlorstickstoffe, Bromstickstoffe u. s. w. ausdrückt; ich glaube aber, dass es zum Verständnisse der verschieden angegebenen Reactionen unerlässlich ist, das Dasein von Wasserstoff in den genannten Verbindungen anzunehmen. Ich halte es selbst für nützlich, mich nicht bei dieser blossen Angabe des Wasserstoffes aufzuhalten und nachher die wahrscheinlichste rationelle Formel dieser Zusammensetzungen nachzuweisen. So werde ich ihn in der Folge durch Ammoniak in Verbindung mit Chlorstickstoff, Bromstickstoff oder Jodstickstoff, Cl_3N, N_2H_6; J_3N, N_2H_6 u. s. w. darstellen. Diese Formeln geben genaue Rechenschaft von den Reactionen, die ich angeführt habe, und haben ausserdem den Vortheil, sehr gut in das später aufzustellende System chemischer Verbindungen zu passen.

Jodammonium.

Ich werde jetzt einige Versuche beschreiben, die ich mit einer sehr sonderbaren Zusammensetzung vorgenommen habe, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht auf sich gezogen zu haben scheint, wegen der Wichtigkeit, die sie erhalten kann, und der sonderbaren Eigenschaften, die sie zeigt. Ich meine nämlich das Jodammonium, das hier seine natürliche Stelle

*) Ich konnte mich, indem ich Glocken mit einer Salmiakauflösung anfüllte und nachher sehr reines Chlor in dieselbe streichen liess, überzeugen, dass sich bei der Reaction kein anderes Product als Chlorwasserstoffsäure und Chlorstickstoff bildete.

findet, deswegen, weil es die Reihe des Chlorstickstoffes und Jodstickstoffes, so wie ich sie bestimmt habe, fortsetzt, während es eine Reihe höherer und complicirterer Verbindungen eröffnet.

Das Jodammonium ist eine schwarze Flüssigkeit, welche Colin entdeckte, als er trocknes Ammoniakgas auf gleichfalls trocknes Jod reagiren liess. Er betrachtete diese Verbindung als Jodammonium. Er glaubte selbst zwei Verbindungsstufen des Jods mit dem Ammonium unterscheiden zu müssen, je nachdem die Flüssigkeit zähe oder flüssig ist. Ich habe mich blos an die zweite gehalten, weil ich fand, dass sie allein beständig und bestimmt sei, während die andere nur durch die sehr veränderliche Menge Jod, die sie aufgelöst hielt, sich davon unterschied.

Bringt man flüssiges Jodammonium mit Wasser zusammen und schüttelt es einige Augenblicke, so lässt es jodwasserstoffsaures Ammoniak, welches viel Jod enthält, in Auflösung, und es wird ein unlösliches und detonirendes schwarzes Pulver gefällt, welches man bald für Jodstickstoff erkennt. Diese Reaction hat anfangs nichts Befremdendes. Es überrascht nicht, dass eine ausschliesslich aus Ammoniak und Jod gebildete Zusammensetzung sich beim Zutritte der Luft in jodwasserstoffsaures Ammoniak und Jodstickstoff zersetzt. Anders bildet man diesen letzteren Körper auch in dem gewöhnlichen Falle nicht. Wenn man aber bemerkt, dass diese Zusammensetzung von Jod und Ammoniak ihres Gleichen nicht hat, dass das Chlor und Brom, welche dem Jod in ihrer allgemeinen Verbindungsart gleichen, nichts Aehnliches zeigen, so fragt man sich bald, ob diese Verbindung wirklich ist, was sie scheint, und ob es nicht möglich sei, sie auf eine Art zu betrachten, die sie einigermaassen in eine Reihe mit ähnlichen Verbindungen stellt.

Da die wahrscheinlichste rationelle Formel einer Zusammensetzung diejenige ist, welche die treueste Darstellung ihrer Reactionen giebt, während sie dieselbe zugleich unter den allgemeinen Gesichtspunct der Wissenschaft stellt, so liess ich mich bei der Aufsuchung der rationellen Formel dieses ganz einzeln dastehenden Körpers durch seine am meisten in die Augen springende Reaction, durch seine Zersetzung vermittelst des Wassers, leiten. Da ich sah, dass er sich dadurch in jod-

wasserstoffsaures Ammoniak und in Jodstickstoff umwandelt, so untersuchte ich, ob diess nicht die einfachste und angemessenste Art sei, seine Formel zu betrachten. Ich stellte folgende zwei Versuche an, die mir ganz entscheidend schienen.

Bei dem ersten liess ich vollkommen trocknes Chlorwasserstoffgas in Jodammonium streichen. Wenn diese Ammoniumverbindung blos aus Ammoniak und Jod bestünde, so würden ohne Zweifel die Elemente sogleich getrennt werden. Es müsste sich Jod absetzen und chlorwasserstoffsaures Ammoniak sich auf Kosten des ganzen Ammoniaks bilden. Nun fanden zwar diese beiden letzteren Erscheinungen statt, zugleich aber erzeugten sich beträchtliche Mengen von jodwasserstoffsaurem Ammoniak und es entwickelte sich Stickstoff. Es fragt sich nun, kraft welcher Verwandtschaft das Chlorwasserstoffgas eine Trennung des Stickstoffes und Wasserstoffes im Ammoniak und eine Verbindung, wie die des jodwasserstoffsauren Ammoniaks, bewirkt habe, wenn vorher nicht eine Verbindung vorhanden war, die ganz aus jodwasserstoffsaurem Ammoniak und ammoniakalischem Jodstickstoffe bestand.

Bei dem zweiten Versuche verfuhr ich, so zu sagen, auf synthetische Weise. Ich bildete Jodstickstoff mit Hülfe seiner beiden Elemente, Jodstickstoff und jodwasserstoffsaures Ammoniak. Nur nahm ich, da die detonirende Natur der ersteren dieser Zusammensetzungen mir nicht gestattete, sie zusammen zu reiben, als Ausgangspunct fertig gebildetes Jodammonium. Ich goss diese Flüssigkeit auf vollkommen trocknen Jodstickstoff, und die Stickstoffverbindung löste sich auf. Ich setzte eine äquivalente Menge gepulvertes jodwasserstoffsaures Ammoniak zu, und die Auflösung fand ebenfalls statt. Als ich so nach und nach diese beiden Zusammensetzungen auf 5 oder 6mal zusetzte, so vermehrte ich dadurch die Flüssigkeit beträchtlich. Sie könnte unaufhörlich zunehmen und ihre flüssige Beschaffenheit bliebe dieselbe, eben so wie ihre Zersetzung durch Wasser. Es ist eine sehr merkwürdige Erscheinung bei dieser Reaction, dass sich der Jodstickstoff ziemlich langsam auflöst, wenn man nur sein vier- oder fünffaches Gewicht flüssigen Ammoniaks darauf giesst. Setzt man aber zugleich jodwasserstoffsaures Ammo-

niak zu, so schmelzen die beiden festen Körper und verschwinden sehr geschwind *).

Die rationelle Formel des Jodammoniums würde also durch Jodstickstoff und jodwasserstoffsaures Ammoniak dargestellt werden. Ich suchte die Verhältnisse derselben durch das Verhältniss des absorbirten Ammoniaks zum angewandten Jod festzustellen. Es konnte eine Aufklärung daraus hervorgehen, sowohl für die Formel des Jodammoniums als für die des Jodstickstoffes. Ich erhielt folgende Resultate:

1) Bei + 10° gab 1 Gr. Jod eine Vermehrung von 0,083.

2) Wenn ich die das Jod enthaltende Röhre in Schnee tauchte, betrug die Vermehrung 0,090.

3) Wenn ich die Röhre mit dem Jod in ein Gemenge von Kochsalz und Schnee brachte und das Ammoniak selbst durch 2 mit dem Frostgemenge umgebene Flaschen treten liess, so betrug die Absorption 0,094.

Ich konnte niemals zu einer völligen Sättigung gelangen, weil nach einer gewissen Zeit der fortdauernd hineingelassene Ammoniakstrom die Flüssigkeit mit sich reisst und alles Wiegen unmöglich macht. Ich musste daher erwarten, in der Formel einen Ueberschuss von Jod zu erhalten.

Das bei diesen drei Operationen entwickelte Gas ist bei der dritten Operation nur Ammoniak. Bei den zwei ersteren ist es mit Stickstoff gemengt, aber in sehr kleiner Menge. Diess findet wegen der Erhöhung der Temperatur des Jods statt, welches sich dann mehr dem Chlor und dem Brom nähert. Ich habe diese Entwickelung dadurch dargethan, dass ich nicht auf 1 Gr. Jod, sondern auf ziemlich bedeutende Mengen desselben wirkte und dabei dieselbe Temperatur beibehielt.

Wenn man die Formel des Jodammoniums berechnet, 1) indem man auf die vorhergehenden Umstände ein Gewicht legt,

*) Bei diesem Versuche verhindert man das Detoniren der Stickstoffverbindung ziemlich leicht, wenn man sie unter Glocken trocknet, die mit Ammoniakgas angefüllt sind. Sie erhält sich eine ziemlich lange Zeit, ohne sich zu zersetzen. Ich habe sie unter einer Glocke fast 6 Wochen lang unter ziemlich bedeutenden Temperaturveränderungen gelassen. Ich konnte sie, als ich sie aus der Glocke brachte, berühren, ohne dass sie detonirte; wenn sie aber einige Augenblicke der Luft ausgesetzt war, liess sie sich wieder nicht berühren.

und besonders auf das überschüssige Jod; 2) indem man für den Jodstickstoff die Formel $J_3N. N_2H_6$ annimmt, so findet man, dass

Jod	1,000 Gr.
Ammoniak	0,094 -

in Atomen 42 Jod und 13 Ammoniak geben, was sehr nahe auf das Verhältniss 3 zu 1 leitet und die Aufstellung folgender Formel gestattet:

$$3(J_2H_2, N_2H_6) + (J_6N_2, 2N_2H_6) + 6J.$$

Man darf sich nicht darüber wundern, 6 At. Jod ausserhalb der Formel zu finden, weil es unmöglich sein würde, ohne einen mehr oder weniger beträchtlichen Verlust an Flüssigkeit zu einer völligen Sättigung zu gelangen.

Allgemeine Betrachtungen.

Wenn man die so eben aufgestellte Formel annimmt, so entsteht die Frage, wo man Zusammensetzungen finden soll, die dieser sonderbaren Zusammensetzung von jodwasserstoffsaurem Ammoniak, Ammoniak und ammoniakalischem Jodstickstoffe ähnlich sind. Sollte es unter den zahlreichen Zusammensetzungen, die das Ammoniak bildet, eine geben, die zweifelhaft ist und deren Formel sich dem oben aufgefundenen Muster nähern könnte? Ich musste durchaus unter den Zusammensetzungen, bei denen trocknes Ammoniakgas auf andere gleichfalls trockne Körper wirkt, Aehnlichkeiten aufsuchen, und es fiel mir anfangs die Art auf, wie das Product erklärt werden könnte, welches entsteht, wenn gasförmige schweflige Säure sich mit gasförmigem Ammoniak zu gleichen Volumen verbindet, wobei ich jedoch die den Elementen der schwefligen Säure eigenthümliche Verdichtung besonders berücksichtigte. Man nehme 6 At. von jedem Gase, und man erhält folgende Gleichung:

$$6(SO_2, N_2H_6) = 3(SO_3, N_2H_6, H_2O) + (S_3N_2, 2N_2H_6).$$

Wenn man andererseits die aus der Wirkung des Ammoniaks auf den Chlorschwefel entstehenden Producte untersucht, so findet man, dass **Soubeiran** zu einem ganz ähnlichen Resultate gelangte, obwohl er die Reaction auf eine verschiedene Weise erklärt. Das Product, welches er Doppeltammoniak-Chlorschwefel nennt und welches er durch die Formel SCl_2, $2N_2H_6$ bezeichnet, lässt sich auf folgende Weise darstellen:

$$3(SCl_2, 2N_2H_6 = 3(Cl_2H_2, N_2H_6) + (S_3N_2, 2N_2H_6).$$

Man vergleiche die drei Formeln mit einander, durch welche ich Jodammonium, das Sulfimid von Dumas und den Doppeltammoniak-Chlorschwefel darstelle:

$3(J_2H_2, N_2H_6) + (J_6N_2, 2N_2H_6)$ Jodammonium.
$3(SO_3, N_2H_6, H_2O) + (S_3N_2, 2N_2H_6)$ Sulfamid.
$3(Cl_2H_2, N_2H_6) + (S_3N_2, 2N_2H_6)$ Doppeltammoniak-Chlorschwefel.

Man sieht, dass die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung sich nicht allein bis auf die Natur der Elemente, sondern auch auf ihre Proportionen erstreckt.

Vielleicht würde es angemessen sein, die offenbar complicirte Natur der Zusammensetzungen, welche das Ammoniak mit mehreren Chlorüren bildet, so zu betrachten. Ich will mich in diese Erörterung nicht einlassen, die, wie ich glaube, nicht ohne eine neue und vollständigere Untersuchung dieser Zusammensetzungen erledigt werden kann.

Es bleibt mir noch übrig, die logische und rationelle Stelle zu bezeichnen, welche die von mir untersuchten Zusammensetzungen bei der jetzigen Classification des chemischen Systems einnehmen müssen. Die Stelle, so wie ich sie mir denke, scheint mir interessant genug, um sie umständlich zu erörtern und zu bestimmen.

Geht man auf die Geschichte des Wasserstoffes zurück und denkt an seine allgemeine Art der Verbindung, so ist es schwer, sich der Vorstellung zu erwehren, dass er seiner Natur nach den Metallen ganz nahe kommt, dass er sich ihnen in allen seinen chemischen Eigenschaften nähert, obgleich er mehr als jeder andere Körper durch seine physischen Eigenschaften von ihnen sich entfernt. Man muss ihn selbst unter die am meisten elektro-positiven Metalle reihen. Es ist folglich natürlich, um eine vollkommene Geschichte des Wasserstoffes zu erhalten, diesem Wege der Analogie in allen Richtungen zu folgen; es ist natürlich, sie vor allem zu befragen, sobald sich eine neue oder zweifelhafte Verbindung zeigt; es ist auch natürlich, seit das Kalium und Natrium eine Verbindung bilden, für den Wasserstoff eine entsprechende Verbindung aufzusuchen; es ist endlich natürlich und ganz methodisch, wenn die entsprechende Zusammensetzung gefunden ist, unter den verschiedenen Zusam-

mensetzungen dieser Ordnung die ähnlichen Verhältnisse aufzusuchen, welche die Elemente schon genähert haben. Daher hat von dem Augenblicke an, wo das Kalium und Natrium mit dem Stickstoffe die als Typus dienenden metallischen Stickstoffverbindungen bilden, welche Gay-Lussac und Thénard so gut bestimmt haben, die Verbindung des Stickstoffes mit dem Wasserstoffe nichts Ueberraschendes mehr, der Charakter dieser Verbindung hat nichts Zweideutiges, sie reiht sich blos neben die Stickstoffverbindungen des Kaliums und Natriums. Und wenn man nun erfährt, wie die erste Oxydationsstufe des Wasserstoffes ein bestimmtes Verhältniss zu der ersten Oxydationsstufe des Kaliums hat, so darf es nicht verwundern, dass die Stickstoffverbindung des Wasserstoffes gleichfalls mit der Stickstoffverbindung des Kaliums in Verhältniss steht; — zwischen dem Wasser und dem Kali findet starke Verwandtschaft statt; — zwischen dem Ammoniak und dem Stickstoffkalium eine ähnliche Verwandtschaft. Es ist unnöthig, zu bemerken, dass die atomistische Zusammensetzung der beiden Oxyde und der beiden Stickstoffverbindungen in genauem Verhältnisse steht:

$$H_2O \text{ — } KO$$
$$H_6N_2 \text{ — } K_3N_2.$$

Das Ammoniak ist also vor Allem ein Stickstoffwasserstoff und kann sich als solcher verbinden.

Wenn man von dem Augenblicke an, wo man im Wasser eine so merkwürdige Uebereinstimmung mit dem Ammoniak findet, diese neue Verzweigung der Analogie verfolgt, so findet man, dass das Wasser sich mit vielen Oxyden und Sauerstoffsäuren verbindet, dass unter diesen letzteren mehrere ohne dasselbe nicht bestehen können, wie die Salpetersäure, Chlorsäure und Bromsäure. Eben so können gewisse Stickstoffverbindungen, wie die des Chlors, Broms und Jods, nur in Verbindung mit dem Ammoniak bestehen. Daher diese Gegenwart des Wasserstoffes, die ich in den Zusammensetzungen angezeigt habe, welche blos als Verbindungen des Stikstoffes mit einem Metalloïde betrachtet wurden. Daher diese Formeln J_3N, N_2H_6, um den Jodstickstoff darzustellen; Cl_3N, N_2H_6, um den Chlorstickstoff darzustellen. Man findet ferner bei diesen Zusammenstellungen die Bestätigung eines Grundsatzes der Aehnlichkeit, der bei der chemischen Verbindung verherrschend ist und nach dem immer

bei zwei binären Zusammensetzungen die Verbindung durch ein gemeinschaftliches Element bewirkt zu werden scheint.

Wenn man denselben Ideengang auf alle Stickstoffverbindungen überträgt, so reihen sie sich auf eine den Sauerstoffverbindungen ähnliche Weise zusammen. Wenn z. B. der Stickstoff mit dem Chlor, Brom und Jod Verbindungen bildet, die nur bei Gegenwart von Ammoniak bestehen, so bildet er deren mit anderen Körpern, dem Phosphor und Schwefel, welche beständig und unabhängig sind. Diese Stickstoffverbindungen entsprechen den Säuren, wie das Stickstoffkalium und das Stickstoffnatrium den Basen, wie das Ammoniak dem Wasser.

Dieselbe Gruppe von Verbindungen nimmt auch die merkwürdigen Niederschläge in Anspruch, welche das Ammoniak mit mehreren Salzen, wie den Goldsalzen und Quecksilbersalzen, bildet. Der letztere von diesen Niederschlägen wurde direct analysirt. Man fand ihn zusammengesetzt aus Quecksilber, Stickstoff und Wasserstoff, in dem Verhältnisse, welches durch die Formel $Hg_2 N_2 H_4$ dargestellt wird. Es ist, wie man sieht, das Aequivalent von $Hg_3 N$, $N_2 H_6$, eine metallische Stickstoffverbindung, verbunden mit Ammoniak, dessen Gegenwart ohne Zweifel hier eben so nothwendig ist, wie bei den Stickstoffverbindungen des Chlors und Jods, um die Elemente von einer zu schwachen gegenseitigen Verwandtschaft zu verbinden.

Es bleiben mir noch die 3 Formeln zu erklären übrig, durch welche ich das Jodammonium, das Sulfimid und den Doppeltammoniak-Chlorschwefel dargestellt habe. Die verwikkelte Beschaffenheit ihrer Zusammensetzung entspricht den Alaunen. Es sind Zusammensetzungen von derselben Ordnung, bei denen sich der bereits erwähnte Grundsatz der Aehnlichkeit wiederholt. Der einzige Unterschied ist, dass das gemeinschaftliche Element das elektro-positive Element ist. Wenn man aber darüber nachdenkt, so begreift man leicht, dass die Stickstoffverbindungen dieser Art auf keine andere Weise eine höhere Verbindungsstufe erreichen können. Nur das Ammoniak kann das gemeinschaftliche Glied zwischen einer doppelten Stickstoffverbindung und einem Ammoniaksalze sein. Es ist übrigens nicht selten, dass die Gemeinschaft des Principes sich in dem elektro-positiven Elemente befindet. Die Aetherarten und die

Ammoniakverbindungen geben uns ein sehr merkwürdiges Beispiel davon.

Man sieht leicht ein, dass die merkwürdigen Zusammensetzungen, von denen das Oxamid die Reihe eröffnet hat, und aus denen Dumas eine besondere Gruppe bildet, die er Amide nennt, eine Stelle unter den Zusammensetzungen finden können, die wir uns bemühen, unter denselben Gesichtspunct zu stellen. Man untersuche die Constitution der hauptsächlichsten Substanzen, welche die Amide bilden, so wird man sogleich einsehen, dass sie durch Stickstoffverbindungen dargestellt werden können, welche hier noch in Verbindung mit Ammoniak stehen, wie übrigens die meisten entsprechenden Säuren auch Verbindungen mit Wasser sind.

So ist das Benzamid ein Stickstoffbenzoyl in Verbindung mit Ammoniak, das Oxamid ein Stickstoffkohlenoxyd, der Harnstoff eine Doppeltstickstoffverbindung desselben Radicals, alle beide noch in Verbindung mit Ammoniak. Man braucht sich blos zu erinnern, dass zwei Drittel eines At. Stickstoff einem At. Sauerstoff äquivalent sind. Man erhält auf die Weise folgende Formeln:

	Als Amid betrachtet.	Als Stickstoffverbindung betr.
Oxamid	C_4O_2, N_2H_4	C_4O_2, $\frac{2}{3}N + N_{1/2}H_4$
Harnstoff	C_4O_2, $2N_2H_4$	C_4O_2, $N_{1/2} + 2N_{2/2}H_8$
Benzamid	$C_{28}H_{10}O_2$, N_2H	$H_{28}H_{10}O_2$, $\frac{2}{3}N + N_{1/2}H_4$.

Nichts ist leichter, als diese Bruchatome zu entfernen, indem man alle Glieder mit 3 multiplicirt. Man erhält alsdann für diese drei Formeln:

Oxamid	$3(C_4O_2)\ N_2 + 2N_2H_6$
Harnstoff	$3(C_4O_2)\ N_4 + 4N_2H_6$
Benzamid	$3(C_{28}H_{10}O_2)\ N_2 + 2N_2H_6$.

Es ist eine merkwürdige Thatsache bei diesen Formeln, dass das Verhältniss der zusammengesetzten Radicale genau dasselbe ist wie das des Chlors, Broms, Jods und Schwefels bei den Stickstoffverbindungen, deren Constitution wir zu bestimmen suchten, jedoch mit Ausnahme des Harnstoffes, der durch eine Doppeltstickstoffverbindung dargestellt werden muss. Die Menge des in dem Ammoniak enthaltenen Stickstoffes, in Verhältniss zu dem mit dem Radical verbundenen Stickstoffe, ist auch dieselbe, sie ist immer die doppelte, woraus man ver-

muthet, dass diese Verbindungen nach einem sehr einfachen Gesetze bewirkt werden.

Wir müssen indessen hinzusetzen, dass bei dem Succinamid die Menge des Stickstoffes, während sie in Verhältniss zum vermuthlichen Radical dieselbe bleibt, sich im Verhältnisse zum Stickstoffe des Ammoniaks ändert. Die Formel würde sein:

$$3(C_8 H_4 O_3)\ N_2 + N H_3.$$

Das Asparagin scheint ein Beispiel von dem Falle darzubieten, in welchem das Ammoniak sich von der Stickstoffverbindung trennen lässt. Die wasserfreie Asparaginsäure scheint geeignet, zugleich alle Functionen der Stickstoffverbindung und Säure zu verrichten. In Verbindung mit Wasser macht sie die wasserhaltige Säure aus, in Verbindung mit Ammoniak das Asparagin.

II.

Ueber den Schwarztorf und dessen chemische Eigenschaften,

von

W. A. LAMPADIUS,

nebst

Nachrichten über das Vorkommen dieses Torfes im Egerlande.

von

Dr. PALLIARDI in Franzensbrunn.

Schon seit längerer Zeit wünschte ich mich mit einer chemischen Untersuchung des *Schwarztorfes*, welcher sich durch seine äusseren und chemischen Eigenschaften sehr merklich von dem *Brauntorfe* unterscheidet, beschäftigen zu können. Meine bisherigen zahlreichen, theils technisch-chemischen, theils analytischen Bearbeitungen des Torfes, z. B. die technisch-chemische Prüfung von 21 Torfarten (*s. Erdm. J. f. techn. u. ök. Chemie B. 1, S. 250*) erstrecken sich nur auf Varietäten des Brauntorfes, welcher die so häufigen Torflager unseres Erzgebirges bildet. Bei meinem vorjährigen Aufenthalte in Franzensbad bei Eger wurde mir zuerst die Gelegenheit zu Theil, mich mit der nöthigen Menge Schwarztorf, welcher in dem grossen Gebirgskessel des Egerlandes, 13—1400 Fuss über

der Meeresfläche liegend, sich abgelagert hat, zu versehen. Wohin man auch seine Blicke in der Umgebung von Franzensbrunn wendet, sieht man aller Orten theils Torflager im Angriff, theils sumpfige Wiesen über Torfgrund, und bei der Anlage von Gräben oder anderen Nachgrabungen ausgeworfene Torfmassen, so wie die Franzensbrunner Heilquellen selbst torfigem Boden entquellen. Was mir nun von diesen Torfmassen zu Gesicht kam, zeigte sich immer als Schwarztorf, welchen man auch täglich zum häuslichen und technischen Gebrauche, in Ziegel geformt, verfahren sieht. Da mich theils ungünstiges Wetter, theils Kränklichkeit von dem eigenen Besuche der bedeutenden Torflager dortiger Gegend abhielten, so ersuchte ich Hrn. Dr. Palliardi, einen in den Naturwissenschaften sehr unterrichteten Brunnenarzt zu Franzensbrunn, mir einige Nachrichten über das Vorkommen und über die Gewinnung des Torfes in dortiger Gegend zukommen zu lassen, und ich theile dieselben in Folgendem den Lesern, als in naturhistorischer und ökonomischer Hinsicht wichtig, mit:

„Das bedeutendste Torflager des Egerlandes befindet sich zwischen den Ortschaften Fonsau, Grün, Dürr, Fehlamühle, Sorgen, Höflas und Rohr. Die grösste Länge des ganzen Lagers ist $\frac{3}{4}$ und die grösste Breite $\frac{1}{4}$ Stunde. Die Gemeinde Rohr besitzt allein an 160 Joch. Die grösste bis jetzt erforschte Tiefe sind 14 Fuss; benutzt aber wird der Torf nur in einer Tiefe von 4—5 Fuss, weil die Ableitung des Wassers mit ungeheuren Schwierigkeiten verbunden ist. Die jährliche Ausbeute kann ungefähr auf 4 Millionen Stück, Torfziegel genannt, angenommen werden; sie sind im nassen Zustande gewöhnlich 12″ lang, 6″ breit und 4″ hoch, im ganz trockenen Zustande misst ein Ziegel 9″ in der Länge, 3″ in der Breite, 2″ bis $2\frac{1}{2}$″ in der Höhe. Der Torf wird, nachdem die obere Schicht als untauglich abgeräumt und bei Seite geworfen worden ist, mittelst eines schmalen Spatens gestochen, vom Stiche weggeführt, in kleine Haufen, gewöhnlich im Freien, aufgeschichtet und getrocknet, welches bei günstigem Wetter in 2 Monaten bewerkstelligt ist. An Arbeitslohn wird für Stechen, Abfahren und Trocknen pr. 1000 Ziegel 16 kr. C. M. bezahlt, verkauft wird aber das 1000 um 48 kr. C. M., mithin wird der

Torf für 4267 Fl. C. M. verwerthet. Ein geübter Arbeiter kann täglich 3—4000 Ziegel stechen.

Der hiesige Torf dient nicht nur zur Heizung der Oefen, bei nur mässigem Zuge ohne allen Geruch, sondern auch zum Brodbacken, Ziegel- und Kalkbrennen, und findet daher sehr guten Absatz. Im zweiten Jahre nach geschehenem Torfstiche sieht man das sich im Torfstiche angesammelte braune Wasser mit Conferven verschiedener Arten überziehen, im dritten Jahre zeigt sich schon eine vollkommnere Vegetation, da schon Wasserlinsen sich auf dem Wasser zeigen, im vierten und fünften endlich kommen schon Binsen, Wollgras und Riedgräser verschiedener Art fort; diese bilden, obwohl noch eine schwankende, doch den Fusstritt schon aushaltende Decke, hier Kuhwampen genannt. Nach 10—12 Jahren sieht man schon die Oberfläche des gewesenen Torfstiches mit *Erica vulgaris*, *Vaccinium oxycoccus*, *uliginosum*, *Salix repens* und *Pinus obliqua* bewachsen. Nach 30—40 Jahren hat sich der Torf, wenn kein Vieh auf ihm geweidet und das Wasser nicht abgeleitet worden ist, wieder erzeugt, und man sticht gegenwärtig schon wieder an Orten, wo man bereits einen Torfstich denkt. Dass der Torf wächst, unterliegt keinem Zweifel, und diess zwar, meiner Ansicht nach, auf doppelte Weise: erstens durch das Anschwellen des noch in der Tiefe liegenden, früher zusammengepressten, noch mächtigen Torflagers, und zweitens an der Oberfläche durch Ablagerung vegetabilischer Stoffe. Je tiefer man in dem Stiche kommen wird, desto besser muss der Torf werden. Die feste Unterlage des Torfes hier ist Granit. Je grösser die Schicht des Torfes, je grösser der Druck auf die untere Schicht des Torfes ist, desto dichter, compacter muss er sein, desto mehr Bitumen wird er enthalten, desto mehr nähert er sich der Braunkohle. Diejenigen Stellen, wo das Wasser abgezapft wurde, durch Abzugsgräben oder auf andere Art, trocknen ganz aus, es verwandelt sich der Torf in eine staubige magere Moorerde, welche gänzlich unfruchtbar ist, ein Beweis, dass Wasser und Druck zur Erhaltung des Bitumens und dass das Bitumen zur Erhaltung der vegetabilischen Substanz im Torfe nothwendig ist. Einzelne Strecken dieses Torfbodens zeichnen sich durch viele Mineralquellen aus; sie quellen sehr stark und enthalten sehr viel Gas, was ihr

starkes Aufsprudeln beweist; auch führen sie sehr viel Glaubersalz mit sich, das man bei warmer trockener Witterung in bedeutender Quantität um selbige ausgewittert findet. Analytisch untersucht sind sie noch nicht. Die hier im Torfe vorkommenden Baumstämme und starken Wurzeln sind Tannen, Kiefern und Birken, äusserlich schwarz von Farbe, gegen den Kern zu röthlich und gesund; dieses Holz, getrocknet, wird von den Arbeitsleuten als Brennmaterial gut verwendet."

Der von mir der chemischen Prüfung unterworfene Torf war dem vorstehend beschriebenen Torflager entnommen, und ich versah mich mit der zu der Untersuchung nöthigen Menge trockener Ziegel desselben.

1) Aeusseres Verhalten des Torfes.

Die *Farbe* der Stücke zeigte sich *schwarz* und die der aufgeriebenen Masse *bräunlich-schwarz*; der *Bruch uneben, dicht* und *erdig*, ohne sichtbare organische Gebilde, und nur durch die Loupe erkannte man fasrige Theile in der schwarzen Torfmasse. Die Schwere derselben war bedeutend und das spec. Gew. = 1,125. Beim Zereiben zeigte sich dieselbe *fest spröde*, liess sich jedoch allmählig in Pulver verwandeln.

2) Verhalten des Torfes in höherer Temperatur.

a) Nach der völligen Abtrocknung des nur lufttrockenen Torfes in einem mit *siedendem Wasser* umgebenen Austrocknungsapparate verloren 1000 Gran 134 = 13,4 p.C. an adhärirendem Wasser.

b) Bei *stärkerer* Erhitzung in einer Glasretorte bis zur eben anfangenden Verkohlung fanden sich in der mit Eis abgekühlten Vorlage in der getrockneten Torfmasse von a) 14,10 p.C. reines geruchloses Wasser, welches — wie die Folge der Untersuchung lehren wird — mit Kohle gebunden, *Kohlenhydrat* gebildet hatte.

c) 1000 Gran durch das Verfahren a) entwässerter zerstückelter Torf, auf einer Platinschale über einer starken Spiritusflamme erhitzt, fingen bei 175° R. Feuer, und bald darauf erfolgte flammende Entzündung mit einer kurzen bläulich-weissen Flamme ohne Rauch und ohne Geruch nach schwefliger Säure.

Es verblieben nach dem Verbrennen 41 Gran = 4,1 p.C. einer lockern blass grauweissen Asche. Wurde eine grössere Quantität des grob zerbrochenen Torfes auf dem Roste eines kleinen Windofens verbrannt, so zeigte sich ebenfalls eine kurze bläulich-weisse Flamme, aber ein lange anhaltendes Verglühen der Kohle, woraus sich ergiebt, dass die gute Brennkraft dieses Torfes vorzüglich in dem Verglühen seiner kohligen Masse, welche man näher kennen lernen wird, zu suchen ist, und dass derselbe eine ausgezeichnete auch erdenarme dichte Kohle, zu metallurgischen Processen tauglich, liefern muss. Die bei diesen Verbrennungsversuchen gesammelte Asche wurde zur weitern Prüfung aufbewahrt.

d) Der mit Sorgfalt in einer Porcellanretorte sammt nöthigen Verdichtungs- und Gassammlungsapparaten unternommene *Verkohlungs*versuch gab aus 1000 Gran nach der Methode a) entwässerten Torfes folgende Producte:

Sehr gute dichte *Kohle*	450 Gr.	= 45 p.C.
An *Destillat*	360 -	= 36 -
An *Gasen* 635 Par. C. Z., für deren Gewicht mithin zu rechnen sind	190 -	= 19 -

Bei der Untersuchung vorstehender Verkohlungsproducte ergab sich Folgendes:

a) Die 450 Gran wiegende Kohle entzündete sich auf der Platinschale über Weingeistflamme schon bei 159° R.; verbrannte geruchfrei, glühend und hinterliess 43 Gran, = 9,55 p.C. auf die Kohle berechnet, *Asche.*

b) Das Destillat roch eigenthümlich *brenzlich-ammoniakalisch* und bestand aus 3 Aggregaten, nämlich aus einer *gelblichen Emulsion;* einem *gelblichen Pulver*, an den Wänden der Vorlage haftend, und einem unter dem Schnabel der Retorte ausgetröpfelten geronnenen *braunen Fette.* Der pulverige Anflug wurde durch Hülfe von zerstücktem Glase mit Wasser leicht losgeschüttelt und auf einem Filter gesammelt. Eben so wurde die gelbliche Emulsion filtrirt und hinterliess eine fein zertheilte gelbliche Masse. Als die Filter zum Abtrocknen der gelblichen Massen in die Sandbadwärme gebracht wurden, wurden letztere *flüssig, bräunten* sich, erstarrten zuerst in der Kälte und glichen nun ganz dem schon genannten braunen Fette, halten sich mithin nur in fein zertheiltem Zustande, mit dem wäs-

serigen Destillate gemengt und an der kalten Vorlage angelegt. Die gesammte Menge der braunen Fettsubstanz wog 51 Gran, betrug daher auf 100 Theile wasserfreien Torf 5,1.

Da mir die nähere Prüfung dieses brennbaren Productes der Torfdestillation, von welchem ich bis jetzt bei der verkohlenden Destillation des Brauntorfes nichts wahrgenommen habe, nicht unwichtig schien, so verschaffte ich mir eine grössere Menge desselben und bemerkte bei dessen Untersuchung folgende Eigenschaften:

Die Farbe ist *lichtbraun;* das Ansehen *durchscheinend* und geschmolzen *durchsichtig;* der Geruch eigenthümlich *brenzlich;* die Consistenz bei 10° R. wie *weiches* und bei 0° wie *festes Talg;* der Schmelzgrad 40° R.; das spec. Gew. 0,9101. Es verbrennt mit heller *weisser* Flamme und wenig Rauch, wird durch Chlor *völlig gebleicht* und giebt dann mit Aetzkali eine geruchlose *weisse Seife.* Es löst sich leicht in *Aether, Schwefelalkohol*, in *fetten und ätherischen Oelen,* schwerer in Alkohol auf; zeigt sich also im Ganzen genommen dem Talge am ähnlichsten. Es fragt sich daher, ob man nicht von dieser Substanz, welche ich *brenzliches Torffett* nennen will, nützlichen Gebrauch machen könnte? Die Menge des zu erhaltenden würde — da 1000 Ctr. des untersuchten Schwarztorfes 50 Ctr. geben — nicht unbedeutend sein.

Es ist übrigens dieses Torffett völlig verschieden von den brennbaren Destillaten des Holzes und der Steinkohlen.

Das von dem brenzlichen Torffette abfiltrirte Wasser, von welchem ein Antheil zuerst durch die Verkohlung gebildet wurde, gab in 1000 Gran 32 Gran *basisch kohlensaures* und 25 Gran *essigsaures Ammoniak.* 1000 Th. des Destillats enthielten mithin:

Wasser	891,9
Brenzliches Fett	51,1
Kohlensaures Ammoniak	32,0
Essigsaures Ammoniak	25,0
	1000,0.

c) Da die höchst mühsame qualitative Analyse der durch die Verkohlung erhaltenen Gase wegen Mangel an Zeit unterbleiben musste, so konnte blos nachgewiesen werden: dass 100 C. Zoll desselben, mit Barytwasser sich trübend, 1,7 C. Z. an Volumen, d. i. an kohlensaurem Gasgehalt, abnahmen; dass 219

C. Z. durch Barytwasser gewaschenes Torfgas (= 300 C. Z. ungewaschenes) bei der ruhigen Verbrennung in Sauerstoffgas 6,6 C. Z. Stickgas (= 2,2 Maassprocent hinterliessen. Es lässt sich daher in Verbindung mit der bei der Verkohlung stattfindenden Ammoniakbildung an dem Vorhandensein des Stickstoffes in dem geprüften Schwarztorfe nicht zweifeln. Dass die eigentlich brennbaren Gase der in Rede stehenden Torfdestillation aus ziemlich viel Halbkohlenwasserstoff- und Kohlenoxydgas und wenig ölbildendem Gas *wahrscheinlich* bestanden, liess sich einigermaassen aus der Farbe der Flamme des in atmosphärischer Luft brennenden Torfgases schliessen. Sie war an der Basis stark blau, in der Mitte bläulich-gelblich und nur an der äussersten Spitze weiss. Diese Verbrennung gab *viel* kohlensaures Gas, aber keine Spur von schwefliger Säure.

3) Verhalten des Schwarztorfes gegen verschiedene Lösungs- und Auflösungsmittel auf dem nassen Wege.

a) Wasser färbte sich bei längerem Stehen mit zerriebenem Torfe *in der Kälte* kaum merklich bräunlich, röthete jedoch Lackmus und zeigte sehr deutliche Spuren von Quellsäure und Quellsatzsäure.

b) Durch die Kochung mit Wasser gab diese Torfart ein ziemlich braunes Decoct, das Lackmus stark röthend und mehr der Säuren a), nebst einer Spur von Humussäure, enthaltend. Zugleich zeigten die Reagentien deutliche Spuren von schwefelsaurem Natron, aber keinen Gipsgehalt, wie ich solchen in Brauntorfdecocten fand, an.

c) Durch die Kochung mit einer Lösung von basisch-kohlensaurem Natron erhielt man eine stark braune Lauge, in welcher die Humussäure über die Quell- und Quellsatzsäure vorwaltend sich zeigte. Das ausgekochte Residuum war *dunkler schwarz* als die unausgekochte Torfmasse *).

d) Absoluter Weingeist entzog der Torfmasse, indem er sich braun färbte, ebenfalls einen Theil der unter a, b, c namhaft gemachten Säuren nebst etwas Harz.

*) Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, verweise ich die Leser wegen der Erkennung und Scheidung der 3 unter a, b, c namhaft gemachten Säuren auf meine Abhandlung *über einige Torfmoore in der Umgegend von Freiberg* in d. J. B. 8, S. 459 ff.

e) Der Schwefelalkohol zog nur ein dunkelbraunes bitumenartiges Harz aus.

f) Aetzende starke Kalilauge färbte sich im Sieden mit dem Torfpulver *dunkel braunschwarz* *) und wirkte stark auflösend. Nach der Verdünnung und Filtration des Decocts lief eine immer noch dunkelbraune, aber keinesweges schwarze Lösung, durch, und auf dem Filter blieb ein feines *schwares Pulver* zurück, welches ich bald für das bereits im Anthracit (*s. d. J. B. 4, 393*) aufgefundene *Kohlenhydrat*, noch mit erdigen Theilen des Torfes gemengt, erkannte. Nachdem ich aber einen Antheil des Torfpulvers mit Salzsäure digerirt und ausgesüsst und sodann den Rückstand mit Aetzkali bis zum Sintern erhitzt, aufgeweicht und mit viel siedendem Wasser behandelt hatte, erhielt ich, und zwar aus 100 Theilen des Torfes 33,30 des getrockneten *reinen Kohlenhydrats, welches ich als die Ursache der Schwärze dieser Torfart* erkenne und welches aus 19,20 reiner Kohle und 14,10 Wasser besteht. Betrachtet man diese Verbindung nur als innig gemengt, so wäre die Benennung *Kohlenhydrophor* vorzuziehen.

4) Prüfung der Asche des Schwarztorfes.

a) Von der durch die Verbrennungsversuche des rohen und verkohlten Torfes gesammelten Asche wurde ein Antheil mit Wasser ausgekocht und das Decoct abfiltrirt. Es *bräunte* das Curcumapapier. Da man bis jetzt kein basisch-kohlensaures Alkali in den Torfaschen gefunden hat, so glaubte ich, dass diese Bräunung vielleicht von einem Kalkgehalte der Asche herrühren könnte, und dampfte daher einen Theil des Decocts langsam bis ungefähr auf $\frac{1}{10}$ ein, wobei sich indessen kein kohlensaurer Kalk absonderte. Die eingedampfte abgekühlte Flüssigkeit setzte Krystalle — die sogleich als *schwefelsaures Natron* zu erkennen waren — ab und die darüber stehende Flüssigkeit färbte das Curcumapigment noch stärker braun. Einige Tropfen Salzsäure, der Lösung zugesetzt, erregten ein geringes Aufbrausen und reichten zur Neutralisirung derselben hin. Platin- und Irid-

*) Es sei hier gelegentlich bemerkt, dass auch dieser Schwarztorf die Torfdinte, deren Bereitung ich in d. J. B. 4, S. 454, lehrte, von ausgezeichneter Güte liefert. Sie eignet sich auch eingedickt zum Tuschen.

solution brachten in der Lösung, auch selbst nach weiterer Eindampfung, keinen Niederschlag hervor; wohl aber setzten sich bei der Eindampfung einer anderweitigen Quantität mit Salzsäure gesättigter Mutterlauge kleine Kochsalzkrystalle in geringer Menge ab, und so zeigte es sich: dass die Asche des untersuchten Torfes eine kleine Quantität *basisch-kohlensaures Natron* enthielt. Das schon durch die Krystallform erkannte schwefelsaure Natron der Asche wurde in Wasser gelöst und auf die bekannte Art durch essigsaures Bleioxyd zerlegt, und verhielt sich bei dieser Zerlegung ganz als ein solches.

b) Den mit Wasser ausgezogenen Aschenrückstand übergoss ich mit verdünnter Salzsäure, wobei ein lebhaftes Aufbrausen entstand. Ich liess das Gemenge, von welchem sich etwa die Hälfte auflöste, einige Stunden digeriren und filtrirte sodann die sehr blassgelbe Flüssigkeit ab. Die auf die völlig bekannte Weise mit Reagentien unternommene Prüfung des Filtrats zeigte in demselben: viel *Kalkerde*, etwas *Thon-* und *Talkerde*, wenig *Thonerde*, noch weniger *Eisenoxyd* und eine Spur von *Manganoxyd*.

c) Das nach vorstehender Behandlung mit Salzsäure zurückgebliebene weisse Pulver fühlte sich noch zu milde an, als dass ich es für reines Uebersilicat des Thones hätte halten können. Ich suchte daher durch Kochen mit Wasser Gips in demselben, fand aber keinen. Als ich den Rückstand hingegen mit starker Salpetersäure erhitzte, fand sich in letzterer ziemlich viel *phosphorsaure Kalkerde* aufgelöst, und nun verblieb ein sandig anzufühlendes Thonsilicat zurück.

Um mich zu überzeugen, ob die bisher aufgefundenen Basen der Torfasche sich bereits im freien oder kohlengesäuerten Zustande in derselben befanden, digerirte ich rohes Schwarztorfpulver gelinde mit verdünnter Salzsäure, fand aber, ausser einer Spur von Thonerde und Eisenoxyd, keine der alkalischen Erden in der Auflösung. Es ist daher wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass die Kalk- und Talkerde so wie das Natron und der grösste Theil der Thonerde und des Eisenoxyds sich als *humus-, quell-* und *quellsatzsaure Salze* in dem Torfe vorfinden.

5) *Bei dem Rückblicke auf alle vorstehenden Prüfungen ergiebt es sich, dass der untersuchte Schwarztorf enthält:*

a) Viel freie *Humussäure;*

b) weniger freie *Quell-* und *Quellsatzsäure;*

c) ziemlich viel schwarzes *Kohlenhydrat;*

d) nicht unbedeutende Quantitäten von *humus-*, *quell-* und *quellsatzsauren* Basen *), unter denen wohl der *humussaure Kalk* vorwalten mag; ferner:

e) wenig *Erdharz;*

f) geringe Antheile von *gebräunter Pflanzenfaser* **);

g) *schwefelsaures Natron* und *phosphorsaurer Kalk;* beide in ziemlicher Menge, so wie

h) etwas eingemengtes *Thonsilicat.*

6) Da mir nun die vorstehenden Resultate der Prüfung des Schwarztorfes hinreichend erschienen, um die *Eigenthümlichkeit* desselben und seine *Verschiedenheit vom Brauntorfe* zu bestimmen, so unterliess ich weitere quantitative Untersuchungen, welche überdiess keine besonders wichtigen Resultate würden geliefert haben, und ziehe aus den über die Natur des Schwarztorfes erlangten Kentnissen den *Schluss*: *dass er sich vom Brauntorfe durch seinen Gehalt an freier wasserhaltender Schwarzkohle,* so wie *durch die Erzeugung eines eigenthümlichen Fettes bei seiner Verkohlung unterscheidet.* Der starke Gehalt seiner Asche an schwefelsaurem Natron und etwas kohlensaurem Natron ist wohl nur als zufällig und der Varietät angehörig zu betrachten.

Wir sehen also hier auf's Neue die Beobachtung bestätigt, dass, so wie im Schoosse der Erde die Maceration der organischen Körper fortschreitet, sich in dem Maasse, als sie länger dauert, ihr Kohlenstoffgehalt so vermehrt, bis die Kohle endlich im Anthracit ohne Wasserstoffgehalt hervortritt.

Anmerk. Dass die von Hermann *(s. d. J. B. 12, S. 277)* untersuchte schwarze Ackererde des südlichen Gouvernements Russlands (das Tschornasem) 8 — 10 p.C. fein zertheilten Schwarztorf enthält und in Verbindung mit Basen die Fruchtbarkeit dieser Ackererden bewirkt, wird mir dadurch um so

*) Wie sich die 3 Säuren, in die Basen getheilt, im Torfe vorfinden, möchte wohl schwer zu bestimmen sein.

**) Sie liess sich durch das Vergrösserungsglas in dem nach Behandlung des Torfpulvers mit Aetzkali zurückbleibenden Kohlenhydrate erkennen.

wahrscheinlicher, als mehrere schwärzliche Bodenarten im Egerbezirke sich ebenfalls sehr fruchtbar zeigen. Man sollte daher in dortiger Gegend um so mehr magere Aecker auf die Weise, wie ich sie in meiner *Lehre von den mineralischen Düngmitteln, Leipz., bei Barth, 1833. S. 44* angegeben und durch mehrere in *dies. Journ.* mitgetheilte Erfahrungen bestätigt gefunden habe, durch Torfdüngung zu verbessern suchen.

III.

Versuche über die Benutzung einiger Sorten obergebirgischer Blenden und des Freiberger zinkischen Rohofenbruches zu Anstrichfarben, nebst Vorschlägen zu deren Zubereitung im Grossen.

Von
W. A. LAMPADIUS.

Nachdem durch öffentliche Nachrichten vom Harze aus, s. *Karsten's Archiv f. Bergbau, Mineralogie, Geognosie und Hüttenwesen B. 11, S. 322* *), die Anwendung der Zinkblende als Farbenmaterial, vorzüglich zu dauerhaften Anstrichen auf Holz, Wände u. d. m. bekannt wurde, zeigte ich diese Benutzung bei dem königl. sächs. hochverordneten Oberbergamte gehorsamst an und erbat mir, im Falle dass in hiesigem Bergamtsrevier oder in den obergebirgischen Revieren hinreichende Quantitäten von schwarzer oder brauner Zinkblende zu einem solchen Gebrauche brechen sollten, einige Pfunde derselben zu der Anstellung von Versuchen über die angegebene Nutzbarkeit dieser Fossilien. Es liess sich, da die Zinkoxydate als mit Oelen und wässerigen Anstrichen verbindbar und gut deckend sich bereits erwiesen haben, wohl ein günstiger Ausfall solcher Versuche erwarten, wie denn schon Morveau das weisse Zinkoxyd als Oelmalerfarbe empfahl, Rinmann aus demselben in Verbindung mit Kobaltoxyd auf dem nassen Wege ein Grün bereiten lehrte, und ein Zusatz von Zinkoxyd bei dem Sieden der Oelfirnisse sich austrocknend und nützlich bisher bewiesen hat.

*) Albert's Bericht über die Bergwerksverwaltung des hannöverischen Oberharzes 1831—1836.

Bei weiterem Nachdenken über diesen Gegenstand ging mir noch der Gedanke bei, den Freiberger der gelben Blende ähnlichen Rohofenbruch auf eine gleiche Weise zu benutzen, und ich entnahm die zu den vorhabenden Versuchen nöthige Quantität von der Halsbrückner Schmelzhütte. Er besteht neueren Untersuchungen zufolge (*s. Kersten in Erdm. J. B. 7, S. 245*) aus Zinkoxyd und Schwefelzink, in etwas abweichenden Verhältnissen *). Von Zinkblenden erhielt ich durch das königl. Bergamt zu Johanngeorgenstadt eingesendet: derbe schwarze Blende von St. Christoph bei Breitenbrunn und 4 Proben Blendenschliche, welche als Nebenproduct bei der Erzaufbereitung zu Unverhofft Glück an der Achte erhalten worden waren.

Ich bezeichne nur der Kürze wegen die in Arbeit genommenen Substanzen:

No. 1. Derbe schwarze Zinkblende in Stücken von Breitenbrunn. Sie war rein, ohne sichtbar eingemengte andere Fossilien.

No. 2. Braune Blende haltende Abgangsschliche von Unverhofft Glück. Es waren Gemenge von brauner Blende mit erdigen Fossilien, nicht sehr dem äusseren Ansehen nach verschieden. Ich bezeichnete sie mit a, b, c, d.

No. 3. Freiberger Rohofenbruch in derben Stücken, gelblich von Farbe, stänglich-krystallinisch.

A. Von sämmtlichen Proben wurde — von No. 1 und 3 ein Antheil gestossen, gesiebt und nass bis zur möglichsten Feine *gemahlen* — von No. 2, a, b, c, d, sogleich mit Wasser aufgerieben. No. 1 und 3 liessen sich sehr gut ganz fein zu einem milden Farbenmehle zerreiben; No. 2, a, b, c, d, blieben aber rösch und nahmen nicht die einer Farbe zukommende milde Feinheit an.

Nach dem Abtrocknen erschienen:

N. 1, als feines Pulver von grauschwarzer Farbe;

No. 2, a, b, c, d, als lichtbräunliches, etwas rösches Pulver;

No. 3, als ganz blassgelbliches, mehr weisses Pulver.

B. Da sich erwarten liess, dass sowohl die Blenden als auch der Ofenbruch an bindender und deckender Kraft gewinnen würden, wenn man ihnen den Schwefel entzöge und ihren

*) Ich betrachtete diesen Ofenbruch früher als geschwefeltes Zinkoxydul.

sämmtlichen Zinkgehalt in Oxyd umänderte, so wurden sie dem *Processe der Röstung* in dem Flammenfeuer eines kleinen Reverberirofens unterworfen. Es wurden 10 Unzen von jeder Sorte gepulvert und durch ein grobes Sieb geschlagen, so lange als sich Dämpfe von schwefliger Säure entwickelten, geröstet, wozu 5 Stunden Zeit erforderlich waren.

Nach dem Rösten erschien:

No. 1 braun von Farbe und wog 9 Unzen 2 Drachm.

N. 2, a, b, c, d, lichtbraun, mit weissen Pünctchen; a wog 9 Unzen 4 Dr.; b 9 Unzen; c 9 Unzen 2 Dr. und d ebenfalls 9 Unzen 2 Dr.

No. 3 hatte, roh aufgerieben, eine weissliche Farbe, war aber durch das Rösten lichtgelb geworden und wog 9 Unzen 1 Drachm.

Der Gewichtsverlust bei dem Rösten betrug mithin:

Bei No. 1 7,5; bei No. 2, a 5,0; bei No. 2, b 10,0; bei No. 2, c 7,5; bei No. 2, d desgl. 7,5 und bei No. 3 8,7 p.C.

C. Von sämmtlichen gerösteten, nur wenig gesinterten Pulvern wurde nun ein Antheil in einer flachen, blanken, eisernen Reibschale mit Wasser höchst *fein präparirt* und darauf getrocknet. Es wurden dadurch folgende zu den Anstrichversuchen fertige Farben erhalten:

No. 1, g von mittler chocoladebrauner Farbe.

No. 2, a, b, c, d waren, da sie sich von gleicher Beschaffenheit zeigten, zusammen aufgerieben und gaben:

No. 2, g licht chocoladebraun zu Anstrichproben,

No. 3, g lichtgelbe Farbe.

D. Es konnten nun zu den *Anstrichproben* verwendet werden:

No. 1, r (roh); No. 2, a, b, c, d, r wurden ihrer Unanschnlichkeit wegen nicht versucht. No. 3, r; No. 1, g (geröstet); N. 2, g und No. 3, g; mithin in allen 5 Anstrichfarben; nämlich rohe gemahlene *schwarze Blende; roher gemahlener Ofenbruch; geröstete, gemahlene, schwarze Blende; geröstete, gemahlene, braune Blende* und *gerösteter gemahlener Ofenbruch.*

Alle 5 Sorten Anstrichfarben wurden mit gewöhnlichem *Leinölfirniss* aufgerieben. Sie banden sich alle *sehr gut* mit demselben und liessen sich sehr milde und zart aufreiben und, mit dem Pinsel auf Holz gestrichen, ebenfalls sehr gut vertrei-

ben. Bei dem Aufstreichen auf Holz und Pappe zeigte sich: dass alle diese Zinkfarben *sehr gut deckten*, wie denn schon *mit einem Anstriche* die Farbe der Holz- und Pappscheiben nicht mehr durchschimmerte. Auch das *Abtrocknen* der Anstriche erfolgte *schnell* und selbst *schneller* als das der Bleiweissanstriche. In dem mässig geheizten Analysenzimmer erfolgte dasselbe in 20 Stunden und auf dem Vorsaale bei der Temperatur von $1^0 - 5^0 +$ in 2 Tagen.

Von allen diesen 5 Anstrichen liegen nun Proben anbei. Ich bezeichnete sie mit Namen, unter denen sie in der Folge vielleicht in den Handel zu bringen wären, nämlich:

a) *Zinkschwarz* = N. 1, r.
b) *Zinkweiss* = No. 3, r.
c) *Zinkbraun* = No. 1, g.
d) *Zinkbraun* = No. 2, a, b, c, d, g.
e) *Zinkgelb* = No. 3, g.

Die Farbe der Anstriche zeigte sich:

Von a) dunkel gräulich-schwarz;
— b) blass gelblich-weiss;
— c) chocoladebraun;
— d) desgl., etwas lichter;
— e) lichtgelb.

Die beikommenden Proben beweisen es nun hinreichend, dass diese Farben sich vollkommen gut zu Anstrichen mit Oelfirniss auf Holzwerk im Freien aller Art, als der Balken und Fensterläden, der Häuser, der Stackete, Garten- und Hausthüren u. d. m. eignen würden. An ihrer Dauer ist wegen der Bindungskraft der Zinkoxydate nicht zu zweifeln.

2) Mit *Bernsteinlack* versuchte ich: a) *Zinkschwarz* mit *Zinkweiss* zu *Grau;* b) *Zinkbraun* mit *Zinkweiss* zu *Lichtbraun;* c) alle 5 *Zinkfarben gemengt;* d) *Zinkweiss* mit *Kreide;* e) *Zinkschwarz* auf *Leder;* f) *Zinkweiss* mit *Chromgelb* auf *Eisenblech* und g) *Zinkbraun* auf Holz. Die beiliegenden Proben beweisen, dass die fraglichen Zinkfarben auch in der Lackirkunst anwendbar sind.

3) Um zu erfahren, wie sich die in Rede stehenden Zinkfarben *mit andern Metallfarben mengen und auftragen* liessen, rieb ich von dem Zinkweiss b) gleiche Theile folgender Farben mit Oelfirniss auf:

a) mit Bleiweiss;
b) mit Chromgelb;
c) mit Zinnober;
d) mit Bremer Grün;
e) mit Spiessglanz orange.

Alle Farben *vermengten sich gut*, liessen sich *gut auftragen*, *trockneten bald*, und fielen, wie es die beigelegten Proben zeigen, *gut gedeckt* und von angenehmen Farben aus. Auch die übrigen Zinkfarben würden sich daher nach Belieben mit andern Farben, z. B. Zinkschwarz mit Bleiweiss; Zinkbraun mit Eisenroth; Zinkgelb mit Chromgelb etc., versetzen lassen.

4) Die Probirung der Zinkfarben auf *wässerige Anstriche* gab ebenfalls ein *erwünschtes Resultat*. Ich rieb sie nämlich mit *Leimwasser* auf, und auch dieser Anstrich *deckte*, wie es die beiliegenden Proben zeigen, *sehr gut*. Es würden sich daher diese Zinkfarben auch zum Anstriche und Bemalen der Wände, Gesimse u. dgl. in überbauten Räumen eignen.

5) Endlich versuchte ich noch, diese Zinkfarben als *Zusatz* meiner *feuersichernden Anstriche* und mengte aufreibend: a) mit dem feuersichernden Anstriche aus gleichen Theilen Mehlkalk, Käsemasse und Quarzmehl, den vierten Gewichtstheil von dem Zinkschwarz und den beiden Sorten Zinkbraun, und b) die Hälfte vom Zinkschwarz mit der Hälfte des Papptafelanstriches zum Dachdecken, bestehend aus 4 Theilen Steinkohlentheer und 1 Theil calcinirten Alaunmehles.

Die beiliegenden Proben zeigen, dass auch diese Anstriche mit den Zinkfarben sich untadelhaft herstellen lassen.

6) Wenn nun vermöge vorstehender Untersuchungen die Zinkfarben dieser Art eine nützliche Anwendung — wenn auch nicht als Malerfarben — doch als Anstrichfarben versprechen, so fragt es sich: wie sind sie *im Grossen darzustellen*? Zu diesem Behufe bringe ich folgende Bearbeitung der untersuchten Blenden und des Ofenbruches in Vorschlag:

a) Der rohe Ofenbruch wird durch Handscheidung rein ausgehalten, unter einem Trockenpochwerke gepocht und gröblich abgesiebt. Das erhaltene Schrot wird auf Nassmühlen — wie z. B. durch Blaufarbenmühlen, fein gemahlen und geschlämmt, giebt sodann, getrocknet, *Zinkweiss*.

b) Der rohe Ofenbruch wird gepocht, gesiebt und das Schrot wird in einem gewöhnlichen Flammenröstofen *gelinde* abgeröstet, auch ebenfalls nach dem Rösten nass vermahlen und geschlämmt, und man gewinnt dadurch das *Zinkgelb*.

c) die derbe schwarze Blende von Breitenbrunn wird ganz wie der rohe Ofenbruch nach a) behandelt und wird Zinkschwarz liefern.

d) Eben dieselbe, nach der Methode b) behandelt, wird das *Zinkbraun* No. 1 liefern. Ob das Rösten derselben nicht in derben Stücken auf einem Roste durch wenig Flammenfeuer, wodurch sie zur Entzündung und zum Selbstbrennen gebracht wird, wie es Dumas in seinem *Handb. Bd. 4, S. 61* der Uebersetzung von Alex und Engelhardt lehrt, könnte wohlfeiler als in Flammenöfen unternommen werden? müssen Versuche lehren.

e) Die Blendenschliche von Unverhofft Glück sind im Flammenröstofen zu rösten und nass zu vermahlen, und geben dann das etwas lichtere *Zinkbraun* No. 2.

7) Was nun die *Preise*, für welche die *Zinkanstrichfarben in den Handel zu bringen wären*, betrifft, so lässt sich darüber, ehe man Erfahrungen durch die Darstellung derselben in grösseren Quantitäten gesammelt hat, nur wahrscheinlich Folgendes bestimmen:

a) Nehme ich an, dass derbe schwarze Zinkblende bei schon bestehendem Silberbergbau nebenher ausgehalten werden kann, so schlage ich die Gewinnungskosten auf den Ctr. zu 4 Gr. an, und da sich diese Blende vermöge ihrer Milde leicht pochen und sieben lässt, pr. Ctr. Pocher- und Sieberlöhne 2 gr. Soll die gepochte und gesiebte Blende nun zu Zinkschwarz nass vermahlen werden, so kann man, wenn z. B. die Trockenmahlkosten eines Ctr. Kupfersteins auf dem Gottesbelohnungen-Amalgamirwerke im Mannsfeldischen, woselbst 100 Ctr. Kupferstein zu mahlen 7 Thlr. 8 Gr. zu stehen kommen, zum Anhalten nimmt, pr. Ctr. 1,76 Gr. setzen. Das Nassmahlen und Schlämmen der Blende muss nun im Verhältnisse noch leichter gehen. Ich will indessen die Kosten pr. Ctr. 4 Gr. ansetzen; für das Trocknen des Zinkschwarzes, welches aber auch durch Nebenbenutzung irgend einer in der Farbenfabrik verloren gehenden Wärme oder im Sommer durch Luftwärme auf dem Boden er-

folgen kann, wäre allenfalls 1 Gr. 6 Pf. pr. Ctr. in Anschlag zu bringen.

Diesem nach würde der Ctr. Zinkschwarz auf die Kosten von 11 Gr. 6 Pf. zu berechnen sein. Meiner Meinung nach liesse sich aber der Verkaufspreis recht gut zu 1 Thlr. 12 Gr. bis 1 Thlr. 16 Gr. ansetzen.

b) Soll die gepochte und gesiebte schwarze Blende geröstet werden, so setze ich für den Ctr. 3 Gr. Röstkosten an *). (Auf dem Gottesbelohnungen-Amalgamirwerke kosten 100 Ctr. Kupfersteinmehl zu rösten 6 Thlr. 10 Gr. = der Ctr. 1,54 Gr.) Mit Einschluss der Röstkosten und des Abganges an 7 bis 9 p.C. würde der Ctr. dargestelltes Zinkbraun No. 1 für höchstens 16 Gr. darzustellen sein, und der Verkaufspreis desselben dürfte zu 1 Thlr. 16 Gr. bis 2 Thlr. gestellt werden.

c) Die Darstellung des Zinkbrauns N. 2 aus Braunblendeschlichen wäre darum für einen etwas niederern Preis anzunehmen, weil die Schliche als Abgang zu betrachten sind und das Pocher- und Sieberlohn bei ihrer Bearbeitung wegfällt, und es wäre demnach der Verkaufspreis zu 1 Thlr. 12 bis 1 Thlr. 16 Gr. zu stellen.

d) Der Rohofenbruch, von welchem auf sämmtlichen Freiberger Hütten etwa 25—30 Ctr. **) jährlich abfallen, war bis jetzt wegen seines geringen Silbergehaltes à Ctr. $\frac{1}{4}$ L. und einigen Procenten Bleigehalt als nutzloses Product zu betrachten. Schlägt man ihn, wie wohl zuweilen geschehen, wieder mit zu, so verdirbt man nur, wenn auch bei geringer Menge, den Gang des Schmelzens. Ich glaube daher, dass man für das Zinkweiss den Verkaufspreis pr. Ctr. zu 1 Thlr. 8 Gr. und den des Zinkgelbs zu 1 Thlr. 12 Gr. stellen könne.

Machen sich übrigens die Farben beliebt im Handel, so wären die allerdings sehr niedrig angenommenen Verkaufspreise höher zu stellen.

*) Auf den Freiberger Hütten kostet der Ctr. mit dürrem Erz gemengter Bleiglanz durch Steinkohlenflamme zu rösten 2 Gr. 9 Pf. bis 3 Gr. an Brennstoff und Arbeitslohn.

**) Noch vor einigen Jahren war der Abfall dieses Ofenbruches bedeutender. Seit der Einführung des Schmelzens mit erhitzter Gebläseluft und erhöhten Oefen hat es sich, da wahrscheinlich mehr Zink verbrannt und verblasen wird, sehr vermindert.

Anhangsweise bemerke ich noch, dass die in Rede stehenden Farben zwar, wie die Proben vorliegen, zum Theil schon fein genug sind, *dass aber ihre Farben, namentlich die schwarzen und braunen*, erst bei dem Aufreiben mit Firniss oder Leimwasser noch besser hervortreten, und dass sie, zum Lackiren angewendet, durch Präpariren auf dem Reibsteine, wie es von mir z. B. bei dem Lederlack unternommen wurde, noch feiner mit dem Bernstein- oder einem andern Lackfirniss aufgerieben werden müssen.

9) Was nun die Ausübung der in Rede stehenden Farbenbereitung im Grossen betrifft, so bemerke ich, vorzüglich in Rücksicht auf die Benutzung der Blenden, Folgendes:

a) Bereits im Betriebe stehende Grubengebäude besitzen die nöthigen Aufbereitungsmaschinen zum *Trockenpochen* der derben Zinkblenden und zum *Nassaufbereiten* der unreinen mit erdigen Fossilien gemengten.

Sie haben aber anzulegen:

b) Eine zweckmässige *Vorrichtung zum Rösten*. Obgleich ich schwerlich glaube, dass eine gute Abröstung und Oxydation der derben Blende nach der S. 6 nach Dumas angeführten Methode von Varin erfolgen wird, so ist doch dieses Verfahren, von welchem es *(s. Dumas B. 4, S. 58 der Uebersetzung)* heisst: „dass das Rösten *fast ganz ohne Kosten* bewerkstelligt werden könne" zu berücksichtigen. Wahrscheinlich wird die Röstung der Blenden und unbedingt die der Blendeschliche in *Reverberiröfen*, in welchen man 15—20 Ctr. Schliche auf die Post abrösten kann, unternommen werden müssen.

c) Zum feineren Aufbereiten der gerösteten Blenden gehört nun eine oder einige *Farbenmühlen* nebst einigen Dutzenden grosser *Schlämmfässer*. Man kann bei diesen Anlagen die Einrichtung der Blaufarbenmühlen zum Anhalten nehmen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die weit mürberen Blenden sich weit leichter als die härteren Blaufarbengläser werden vermahlen lassen.

d) Das *Trocknen* des geschlämmten Zinkbraunes kann ohne besonderen Brennmaterialaufwand durch die den *Röstöfen entsteigende warme* Luft unternommen werden. Man lege die Trockenzimmer über den Röstöfen so an, dass man die warme Luft der Essen unten am Boden der mit Steinen gepflasterten

Zimmer durch Rohre von Eisenblech oder Thon den Essen entnimmt und durch diese Heizcanäle in den Zimmern die Wärme zweckmässig verbreitet. Bei fortgesetztem Betriebe der Flammenröstöfen wird übrigens ihre Decke, welche den Boden der Trockenzimmer bildet, schon so stark erwärmt, dass man auf eine Temperatur der Zimmer von 25—30° R. sicher rechnen kann.

e) Dass endlich bei der Anlage einer grösseren Farbenfabrik aus Blenden auf ein *Anlagscapital* von 2500 — 3000 Thlr. Rücksicht zu nehmen ist, versteht sich von selbst, und wenn ich oben S. 32 den Verkaufspreis des Zinkbrauns zu 1 Thlr. 16 Gr. — 2 Thlr. veranschlage, so habe ich dabei auf die Verinteressirung des Anlagscapitals bereits Rücksicht genommen.

(Sämmtliche bei meiner Bearbeitung der Blenden und des Ofenbruches gefallene Producte sind in einer Suite im Laboratorium der königl. Bergacademie aufgestellt und können, so wie einige im Grossen ausgeführte Anstriche, durch mich vorgezeigt werden.)

IV.

Kürzere Mittheilungen neuerer Erfahrungen aus dem Gebiete der praktischen Chemie.

Von

W. A. LAMPADIUS.

1) *Neue Zinncompositionen.* a) Um dem Zinne mehr Glanz und Härte zu geben, legire ich 95 Th. Zinn mit 5 Th. *Argentan.* Aus dieser Legirung sind durch den hiesigen Zinngiesser Füllmich bereits zur Probe mehrere sehr gut gerathene Zinnwaaren, als Leuchter, Löffel, Becher, Salzfässchen u. d. m., welche eine schöne Politur annahmen, gegossen worden. Ich nenne diese Composition *Glanzzinn* *).

Der Guss derselben erfordert einige besondere Handgriffe,

*) Da mir die verehrte Jablonowsky'sche Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig einen Preis wegen der genaueren Angabe der Zubereitung des Glanzzinnes und der durch Corrodirung bewirkten Bleiweissfabrication zugetheilt hat, so überlasse ich die weiteren diese Gegenstände betreffenden öffentlichen Mittheilungen der Gesellschaft, als deren Eigenthum, selbst.

und durch den Hammer konnte sie bis jetzt nicht ausgetrieben werden.

b) Ein Zusatz von 1 p.C. Quecksilber auf 99 Th. Zinn giebt demselben einen höheren Grad der *Weisse* nebst schönem Glanz. Obgleich dieser geringe Antheil Quecksilber so fest durch das Zinn gebunden ist, dass der Composition bei dem Umschmelzen keine Quecksilberdämpfe entsteigen, so habe ich es doch noch nicht gewagt, dieselbe der Praxis der Zinngiesser zu übergeben, und werde in Rücksicht auf die Unschädlichkeit ihrer Bearbeitung und Anwendung — versteht sich mit Ausnahme zu Speisegeräthschaften — zuerst noch mehrere gründliche Untersuchungen anstellen. Ich habe dieser Composition vorläufig den Namen *Weisszinn* beigelegt.

2) Eine *neue Bleiweissfabrication* von mir ist die durch *Corrodirung* der Glätte mittelst Essigsäure in *geringer Menge* in Verbindung mit der Einwirkung des *Atmosphärgases*. Wenn man eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd im Wasser der atmosphärischen Kohlensäure in flachen Gefässen aussetzt, so schlägt diese die Hälfte ihres Bleioxydgehaltes als kohlensaures Bleioxyd nieder und es bleibt saures essigsaures Blei in der überstehenden Flüssigkeit zurück. Wird nun eine geringe Menge der basischen Lösung mit einer überwiegenden Menge gemahlener Glätte der Luft ausgesetzt, so löst sich in dem Maasse, als Essigsäure frei wird, von Neuem Bleioxyd auf und wird dann wieder durch Kohlensäure gefällt. So geht nun der Process der Auflösung und Niederschlagung allmählig fort, bis der letzte Rest von Bleioxyd corrodirt und in Bleiweiss umgeändert worden ist. Zuletzt bleibt nach Verlauf mehrerer Wochen saures essigsaures Bleioxyd, welches wieder mit zu benutzen ist, über dem Bleiweiss stehen.

3) Der *gelbe käufliche Arsenik* der Arsenikwerke wird in den chemischen Lehrbüchern allgemein als anderthalb Schwefelarsenik = 30,16 S + 47,03 As = 77,19 oder 39,07 S + 60,93 S = 100 aufgestellt. Er besteht aber aus diesem Schwefelarsenik und 8—10 p.C. *arseniger Säure*, welche schon durch Sieden mit Wasser, noch leichter aber durch eine Lösung von basisch-kohlensauren Alkalien ausgezogen werden kann. Eben so ist

4) der käufliche *rothe Arsenik* keinesweges ein reines Per-

PAG

WA

GES

AVY

sulfuret aus 30 Th. S und 70 As, sondern er enthält ein *Arsenikoxydat*, dessen weitere Bearbeitung ich gelegentlich bei freier Zeit vornehmen und sodann die Resultate dieser Untersuchung weiter umständlich mittheilen werde. Wasser und schwache alkalische Laugen ziehen aus diesem Fabricate keine arsenige Säure aus. Wenn man aber die Dämpfe desselben in eine glühende Porcellanröhre über frisch ausgeglühte Kohle treibt, so entbindet sich ein schwefelarsenikhaltiges *Kohlenoxydgas*, und in dem gläsernen Zwischenapparate jenseit des Porcellanrohres legt sich ein fast metallisch glänzender Schwefelarsenik an. Es muss nun durch weitere Prüfungen bestimmt werden, ob das Oxydat im rothen Arsenik ein Oxydul oder Oxyd ist. Letzteres kenne ich von den Arsenikwerken her unter dem Namen graues Arsenikmehl. Es legt sich bei der Zubereitung des grauen Arseniks (Arsenikmetalles) als Staub in den Vorlageröhren an und wird gelegentlich wieder mit zugeschlagen. Ich habe in demselben gegen 17 p.C. Sauerstoff gefunden.

5) Ein die *Lakmustinctur schnell entfärbendes Liquidum* habe ich erhalten, als ich 3 Loth braunes Bleiperoxyd mit 1 Loth Schwefelsäurehydrat und 2 Pfd. reinem Wasser in eine Glasflasche einschloss und das Gemenge bei der Frosttemperatur öfters aufschütteln liess. Ob auf diesem Wege nicht das concentrirte sogenannte Superoxyd des Wasserstoffes (eigentlich ein Oxyphor oder inniges Gemenge von Sauerstoff und Wasser) zu bereiten sein würde, müssen weitere Versuche lehren. Zu vorstehendem, mehr in technisch-chemischer Beziehung angestellten Versuche veranlasste mich Giobert's Beobachtung (s. *Kastner's Archiv f. Naturlehre B. 12, H. 4, S. 497*), dass ein Gemenge von 2 Th. Braunsteinpulver, 6 Loth Schwefelsäure und 24 Loth Wasser, eine schwefelsaures Manganoxyd und Wasserstoffsuperoxyd haltende Flüssigkeit, welche zum Bleichen könne gebraucht werden, gebe. Durch das von mir bereitete Bleichwasser, aus welchem sich *unlösliches* schwefelsaures Bleioxyd abgelagert hatte, liessen sich kleine Stücke von gedrucktem Cattun in 24 Stunden entfärben.

6) Ueber die *Gewinnung des Salmiaks* aus dem wässerigen *Destillate der Steinkohlen* habe ich im Lehrcurse der techn. Chemie folgenden Versuch angestellt: 100 Loth dergleichen Destillat, bei der Zubereitung des Leuchtgases auf dem Halsbrück-

ner Amalgamirwerke gesammelt, wurden in einem mit einem Helme versehenen Glaskolben mit 4 Loth Kalkhydrat gemengt, zur gelinden Destillation gebracht und das Uebergehende wurde durch eine gläserne Ableitungsröhre in salzsaures Wasser bis zur Neutralisation geleitet. Die Flüssigkeit der Vorlage gab eingedampft 1½ Loth und 4 Gran trocknen Salmiak = 1½ p. C. des angewendeten Steinkohlenwassers. Man würde daher hoffentlich auf die Kosten kommen, wenn man auf diesem einfachen Wege das kohlensaure und das von mir im Steinkohlendestillate entdeckte essigsaure Ammoniak durch Aetzkalk in einer eisernen Destillirblase zerlegte und das übergehende Aetzammoniak sogleich in Fässer, die nöthige Menge wässeriger Salzsäure enthaltend, übertriebe. Die gusseiserne Blase wäre über dem Gasbereitungsofen anzubringen und daselbst ohne besondere Feuerung zu heizen.

7) Für *Stärkzuckerweinfabricanten* bemerke ich, dass ich im abgelaufenen Winter bei der Zimmertemperatur zwischen 15 und 20° R. wechselnd einen recht angenehmen und ziemlich starken Wein aus folgendem Ansatze erhalten habe: 10 Pfd. recht guten Stärkzuckersyrup aus der Fabrik des Hrn. Leonhardi in Freiberg, 2 Pfd. zerschnittene Rosinen, 30 Pfd. Wasser und 2 Loth *oft ausgewaschene* Bierhefe. Die langsame Gährung dieses Ansatzes war mit dem 30sten Tage beendigt und gab 17 Bouteillen des genannten Weins, von welchem ich Proben auszutheilen erbötig bin.

V.

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak.

Von

H. ROSE.

Berichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin. 1839. S. 33.

Man kannte bisher nur 3 Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, das wasserfreie neutrale Salz, $\ddot{C} + \dot{N}H_3$, das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak, $3\ddot{C} + 2\dot{N}H_3 + 2\dot{H}$, oder vielmehr das anderthalbfach-kohlensaure Ammoniumoxyd $3\ddot{C} + 2\dot{N}H_4$ und das zweifach-kohlensaure Ammoniak, oder vielmehr das Bicarbonat von Ammoniumoxyd $2\ddot{C} + \dot{N}H_3 + \dot{H}$,

oder $\dot{C}\ddot{C} + \dot{N}H + \dot{H}$. Es ist dem Verfasser geglückt, ausser diesen noch eine bedeutende Anzahl anderer Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak darzustellen, deren Menge unstreitig noch durch weitere Untersuchungen hätte vermehrt werden können.

1) Das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak. Der Verfasser hat seine Untersuchungen über dieses Salz zum Theil schon in der Classensitzung am 3. Juli 1837 der Academie mitgetheilt *(Journ. B. XIV, S. 400)*. Er bestätigte seine Angaben über die Nichtzersetzbarkeit dieses Salzes bei erhöhter Temperatur, gegen die Einwendungen von Bineau durch die Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes vom Salze, das er nach 2 Versuchen zu 0,9048 und 0,8936 fand. Das berechnete spec. Gew. desselben ist aber 0,90213; im Dampfe sind $\frac{1}{3}$ Vol. Kohlensäuregas und $\frac{2}{3}$ Vol. Ammoniakgas ohne Condensation verbunden. — Das neutrale wasserfreie Salz kann im trockenen Zustande, ausser durch Mengung der trockenen Gasarten, noch durch Sublimation eines Gemenges von wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Natron dargestellt werden. Mit Alkohol befeuchtet, kann man es erhalten, wenn man das käufliche Sesquicarbonat mit Alkohol einer Destillation unterwirft, eine Methode, die Hünefeld zuerst angegeben hat. Es entweicht beim Kochen des Alkohols viel Kohlensäure als Gas, und es sublimirt das neutrale Salz, aber es ist nicht möglich, dasselbe zu trocknen, ohne dass es sich verändert. — Die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser ist übrigens sehr leicht zu erhalten, man braucht nur die Auflösung von anderthalb- oder zweifach-kohlensaurem Ammoniak kurze Zeit hindurch zu kochen; es entweicht Kohlensäure, und die Auflösung ist vollkommen neutral. Es ist indessen nöthig, das Kochen nur sehr kurze Zeit hindurch fortzusetzen, da bekanntlich durch längeres Kochen das Salz sich vollständig aus der Auflösung verflüchtigt.

2) Das neutrale wasserhaltige kohlensaure Ammoniak. Es ist nicht möglich, das neutrale Salz mit der Menge von Wasser zu verbinden, die gerade hinreicht, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Wenn man indessen das käufliche Sesquicarbonat von Ammoniak in einer Retorte einer gelinden Hitze aussetzt, so bemerkt man zuerst eine Entwicke-

lung von Kohlensäuregas, und am weitesten von der erhitzten Retorte setzt sich ein krytallinisches Salz an, dessen Auflösung sich vollkommen neutral verhält, und das sich bei der Untersuchung als neutrales kohlensaures Ammoniak erweist, in welchem indessen nur halb so viel Wasser enthalten, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Es kann als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniumoxyd $(\ddot{C} + \dot{N}H_3) + (\ddot{C} + \dot{N}H_4)$ angegeben werden. — Dieses Salz ist das flüchtigste der festen Producte, die sich bei der Destillation des Sesquicarbonats erzeugen. Es kann mehrmals von Neuem sublimirt werden, ohne sich in seiner Zusammensetzung zu ändern.

3) Anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak. Es ist diess bekanntlich das im Handel vorkommende Salz. Man erhält indessen häufig aus Fabriken dieses Salz von anderer Zusammensetzung. Es ist dann wahrscheinlich, um es zu reinigen, noch einmal destillirt worden.

Das Salz löst sich nicht unzersetzt im Wasser auf, was schon Dalton und Scanlan beobachtet haben. Behandelt man es mit weniger Wasser, als nothwendig ist, um es vollständig aufzulösen, so löst diess vorzüglich nur Carbonat auf und hinterlässt Bicarbonat ungelöst. Auf ähnliche Weise zerlegt es sich, wenn es längere Zeit der trockenen Luft ausgesetzt wird. Es entweicht aus ihm wasserfreies Carbonat, während wasserhaltiges Bicarbonat zurückbleibt. Man kann es daher als ein Doppelsalz aus neutralem wasserfreien Carbonat, mit wasserhaltigem Bicarbonat bestehend, betrachten $(\ddot{C} + \dot{N}H_3 + (2\ddot{C} + \dot{N}H_4 + \dot{H})$.

4) Anderthalbfach-kohlensaures Ammoniak mit einem grösseren Wassergehalt. Wenn man eine nicht unbedeutende Menge des Sesquicarbonats in einer Retorte einer sehr gelinde erhöhten Temperatur längere Zeit aussetzt, so entwickelt sich im Anfange Kohlensäuregas, und es sublimirt das wasserhaltige neutrale kohlensaure Ammoniak; näher der erhitzten Retorte setzt sich ein Sublimat in bedeutender Menge ab, von welchem in Folgendem die Rede sein wird, und in der Retorte selbst bleibt eine farblose Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten ein Salz in grosser Menge in Tafeln herauskrystallisirt. Dieses Salz ist das Sesquicarbonat des Ammoniaks mit einem grösseren Was-

sergehalte, es enthält 3 Atome Wasser mehr als das gewöhnliche Sesquicarbonat. Als Doppelsalz betrachtet, kann seine Zusammensetzung durch die Formel $(\ddot{C} + \ddot{N}H_3) + (2\ddot{C} + \ddot{N}H_4 + 4\dot{H})$ ausgedrückt werden. Die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz herauskrystallisirt, enthält neutrales kohlensaures Ammoniak.

5) Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak. Es ist dies das Salz, welches bei der langsamen Destillation des Sesquicarbonats sich im Halse der Retorte in krystallinischen Massen sublimirt, welche dasselbe Ansehen wie das käufliche Sesquicarbonat haben. Es besteht aus 5 At. Kohlensäure, 4 At. Ammoniak und 4 At. Wasser.

6) Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak mit einem grösseren Wassergehalt. Wenn man das $\frac{5}{4}$ kohlensaure Ammoniak auf ähnliche Weise einer langsamen Destillation unterwirft und dieselbe unterbricht, wenn der Inhalt der Retorte sich in eine klare Flüssigkeit verwandelt hat, so entwickelt sich bei der Destillation wiederum Kohlensäuregas, und es sublimirt, ausser neutralem wasserhaltigen Carbonat, $\frac{5}{4}$ kohlensaures Ammoniak mit einem grösseren Wassergehalt. Es besteht aus 5 At. Kohlensäure, 4 At. Ammoniak und 5 At. Wasser. Man erhält dasselbe Salz, wenn man das Sesquicarbonat mit einem grösseren Wassergehalte einer Destillation unterwirft.

7) Fünf-Viertel-kohlensaures Ammoniak mit dem grössten Wassergehalt. Man erhält es bei der Destillation des $\frac{5}{4}$ kohlensauren Ammoniaks, wenn dieselbe so lange fortgesetzt wird, bis in der Retorte eine klare Flüssigkeit zurückbleibt. Es scheidet sich aus dieser durch's Erkalten ab. Es enthält 5 At. Kohlensäure, 4 At. Ammoniak und 12 At. Wasser.

8) Zweifach-kohlensaures Ammoniak. Man giebt in den Lehrbüchern der Chemie gewöhnlich an, dass dieses Salz gegen 1 At. Ammoniak, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser enthalte. Diess ist richtig; es giebt indessen ein zweifach-kohlensaures Ammoniak mit einem etwas grösseren Wassergehalte, von welchem in Folgendem geredet werden soll und das gewiss sehr häufig mit dem gewöhnlichen Bicarbonate verwechselt worden ist. Der Verfasser hat dieses Bicarbonat nur einmal deutlich in grossen Krystallen erhalten, als er eine Auflösung von neutralem kohlensauren Ammoniak unter der Luftpumpe abdampfte. Die Krystalle hatten ganz dieselbe Form wie die des

Bicarbonats vom Kali, mit welchem es auch hinsichtlich der Zusammensetzung ganz übereinstimmt, da 1 At. Kali einem At. Ammoniumoxyd ($\dot{N}H_4$) entspricht. Denn die Zusammensetzung des Kalibicarbonats kann durch die chemische Formel $2\ddot{C}+\dot{K}+\dot{H}$ ausgedrückt werden, und die des Bicarbonats von Ammoniumoxyd durch die Formel $2\ddot{C}+\dot{N}H_4+\dot{H}$.

Als Pulver erhält man das Bicarbonat des Ammoniumoxyds, wenn man eine gesättigte Auflösung des Sesquicarbonats über Schwefelsäure unter der Luftpumpe abdampft und den Raum über der Auflösung durch starkes Pumpen so luftfrei wie möglich erhält. Die Auflösung geräth bald in ein starkes Kochen und es setzt sich das schwerlösliche Bicarbonat ab, das aus der Auflösung genommen werden muss, ehe sie vollständig abgedampft worden ist. Wendet man statt der Schwefelsäure Kalihydrat, gebrannte Kalkerde oder Chlorcalcium an, so erhält man das Bicarbonat als krystallinische Massen.

Man erhält es ebenfalls, wenn getrocknetes Sesquicarbonat in einem nicht völlig verschlossenen Gefässe längere Zeit in einem trockenen Zimmer aufbewahrt wird. Es verflüchtigt sich dabei das sehr flüchtige wasserfreie Carbonat, und das Bicarbonat bleibt zurück.

Man kann das Bicarbonat des Ammoniumoxyds und des Kali's als Doppelsalze von Kohlensäurehydrat mit kohlensaurem Ammoniumoxyd oder Kali betrachten, auf ähnliche Weise, wie man das saure schwefelsaure Ammoniumoxyd und Kali, als aus Schwefelsäurehydrat und schwefelsaurem Ammoniumoxyd oder Kali bestehend, sich denken kann.

9) Zweifach-kohlensaures Ammoniak mit einem grösseren Wassergehalt. Wird käufliches Sesquicarbonat gepulvert, mit so viel kochendem Wasser übergossen, als gerade nothwendig ist, um es aufzulösen, und wird das Glas unmittelbar, nachdem das Wasser hineingegossen, sorgfältig verschlossen, so dass kein Kohlensäuregas, das sich heftig aus dem Sesquicarbonat durch das kochende Wasser entwickelt, wenn der Versuch in einem offenen Gefässe angestellt wird, verloren gehen kann, sondern dass dasselbe wieder während des Erkaltens von der Auflösung absorbirt wird, so erzeugen sich von der Oberfläche aus beim Erkalten Krystalle von bedeutender Grösse, die sich noch viele Tage hindurch vermehren. Sie enthalten $\frac{1}{4}$ At. Was-

ser mehr als das gewöhnliche Bicarbonat, und die Zusammensetzung derselben kann durch die Formel $4\dot{C} + 2\dot{N}H_4 + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden. Nicht nur durch die Zusammensetzung, sondern auch durch die Form unterscheidet sich dieses Salz wesentlich von dem gewöhnlichen Bicarbonat.

10) Zweifach-kohlensaures Ammoniak mit dem grössten Wassergehalt. Es wurde bei der Destillation des $\frac{1}{4}$ kohlensauren Ammoniaks mit 5 At. Wasser erhalten. Es enthält gegen 2 At. Kohlensäure, 1 At. Ammoniak und 3 At. Wasser, also 1 At. Wasser mehr als das gewöhnliche Bicarbonat.

11) Sieben-Viertel-kohlensaures Ammoniak. Dieses Salz wurde durch Destillation des Bicarbonats mit einem grösseren Wassergehalte erhalten, bei welcher Destillation ähnliche Erscheinungen stattfinden wie bei der Destillation des Sesquicarbonats. Es enthält 7 At. Kohlensäure, 4 At. Ammoniak und 12 At. Wasser.

12) Neun-Viertel-kohlensaures Ammoniak. Der Verfasser erhielt dieses Salz in Krystallen, als er eine Auflösung von gewöhnlichem Sesquicarbonat über Schwefelsäure unter der Luftpumpe abdampfen liess, dabei aber ein zu starkes Pumpen sorgfältig vermied, so dass die Auflösung nicht in's Kochen kam. Es enthält gegen 9 At. Kohlensäure, 4 At. Ammoniak und 10 At. Wasser. Die Krystalle des Salzes verwittern leicht und verwandeln sich in Bicarbonat. Die Bildung dieses Salzes missglückt übrigens, ungeachtet aller Vorsicht, sehr oft, und ist dem Verfasser nur sehr selten gelungen.

Am Ende der Abhandlung theilte der Verf. verschiedene Ansichten über die Art mit, wie man sich die Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen denken kann.

VI.

Ueber die Purpursäure und ihre Salze.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. scientif. de St. Petersbourg. No. 107.)

Mit dem Namen Purpursäure bezeichnete man bis vor Kurzem eine von Prout entdeckte Substanz, welche zwar weder die Eigenschaften einer Säure noch eine Purpurfarbe besass,

aber deshalb so genannt worden war, weil sie sich aus dem purpursauren Ammoniak durch Säuren ausscheidet; erst durch die glänzenden Untersuchungen der Herren Liebig und Wöhler über die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure *) hat es sich erwiesen, dass jener Körper ein Product einer complicirten Zersetzung ist, welche das purpursaure Ammoniak durch Säuren erleidet, und mit Recht hat man ihm daher einen neuen Namen, *Murexan*, gegeben. Anders verhält es sich dagegen mit dem neuen Namen *Murexid*, welchen jene Herren dem purpursauren Ammoniak beilegen, indem sie die Meinung aufstellen, es sei dasselbe kein Salz, sondern ein amidartiger Körper; so viel auch für diese Ansicht zu sprechen scheint und so schwierig es sein würde, zu beweisen, dass dieser Körper nur aus einer eigenthümlichen Säure und Ammoniak bestehe, wenn wir nur allein das Ammoniaksalz dieser Säure kennten, so leicht ist die Entscheidung dieser Frage dadurch, dass eine Menge Salze derselben mit anderen Basen existiren. Im Jahre 1818 schon hat Prout zugleich mit dem purpursauren Ammoniak eine Menge anderer, auf höchst einfache Weise aus dem Ammoniaksalze darstellbarer, purpursaurer Salze beschrieben **), bald darauf hat Vauquelin das purpursaure Silber vielfach studirt ***) und in neuerer Zeit noch hat Kodweis den purpursauren Baryt analysirt †); seit einer Reihe von Jahren sind die purpursauren Salze in den Lehrbüchern der Chemie aufgeführt, alle jene Arbeiten werden von den Verfassern der oben genannten Abhandlungen citirt, dennoch aber ignoriren sie die Existenz der purpursauren Salze und streichen die Purpursäure dadurch gänzlich aus der Chemie, dass sie das Ammoniaksalz in eine andere Classe von Körpern versetzen. Die vorliegende Abhandlung hat daher den Zweck, den Namen Purpursäure zu restituiren und ihn für die in den purpursauren Salzen enthaltene Säure in Anspruch zu nehmen, welche uns zwar bis jetzt nur in ihren Verbindungen mit Basen bekannt, dadurch aber hinreichend charakterisirt ist; Analysen purpursaurer Salze sollen ferner die Lücke ausfüllen, welche

*) Ann. der Pharm. Bd. XXVI, S. 319 u. s. w.
**) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XI, p. 48.*
***) *Mémoires du Mus. d'hist. nat. T. VII, p. 253.*
†) Poggendorff's Annalen B. XIX, S. 12.

durch die bisherigen Untersuchungen über diese interessanten Verbindungen in unserer Kenntniss von ihrer Zusammensetzung geblieben war.

Purpursäure.

Die Purpursäure ist uns im isolirten Zustande nicht bekannt; versucht man sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren abzuscheiden, so zersetzt sie sich und liefert bei verdünnten Auflösungen als Hauptproduct *Murexan*, während bei Gegenwart von wenig Wasser andere Producte sich bilden.

Die Purpursäure entsteht durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure, der Vorgang dabei ist jedoch noch nicht hinreichend erklärt; aus obigem Verhalten geht aber hervor, dass sie in der salpetersauren Auflösung der Harnsäure noch nicht fertig gebildet enthalten sein kann. Man erhält sie an Ammoniak gebunden, wenn man die Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure mit einer zur Sättigung nicht ganz hinreichenden Menge von Ammoniak versetzt und dann erhitzt; ausser dieser einfachsten Darstellungsweise giebt es aber, wie die Herren Liebig und Wöhler gezeigt haben, noch mehrere andere Wege zur Erlangung dieses Präparats, dessen man zur Darstellung anderer purpursaurer Salze bedarf.

Die Purpursäure verbindet sich mit den Basen zu meist schwerlöslichen Salzen, deren mehrere sich durch eine schöne Purpurfarbe ihrer Auflösungen auszeichnen, welche zu dem Namen Veranlassung gegeben hat; ausser den Neutralsalzen, in denen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 10 verhält, bildet sie auch basische Salze, saure Salze dagegen scheinen nicht existiren zu können. Im wasserfreien Zustande, in welchem sie in dem Kalisalze und Ammoniaksalze enthalten ist, besteht die Purpursäure aus 38,725 Kohlenstoff, 28,029 Stickstoff, 1,581 Wasserstoff und 31,665 Sauerstoff; ihre Formel ist $C_{16}N_{10}H_8O_{10}$ und man kann sie der Kürze halber mit $\overline{Pp}$ bezeichnen. Ihr Atomgewicht beträgt 3158,08 und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{10}$ oder 3,166.

Purpursaures Silberoxyd.

Das purpursaure Silberoxyd ist zuerst von Prout dargestellt worden, welcher es als einen dunkel purpurfarbenen Nie-

derschlag beschreibt, den man erhält, wenn man die Lösung des purpursauren Ammoniaks mit einer Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Silberoxyd versetzt. Ausführlicher handelt Vauquelin davon, welcher es unmittelbar aus der purpurfarbenen Flüssigkeit fällte, die man durch Saturation der salpetersauren Harnsäurelösung durch Ammoniak erhält, und er erwähnt schon, dass aus einer sauren Flüssigkeit ein körniger purpurfarbener, aus einer neutralen aber ein flockiger violetter Niederschlag sich bildet. Diese beiden Niederschläge sind wesentlich verschieden, und zwar ist der erstere das neutrale, der letztere dagegen ein basisches Salz. Das neutrale Salz erhält man, wenn man zu einer Auflösung des purpursauren Ammoniaks eine durch einige Tropfen Salpetersäure sauer gemachte Auflösung von salpetersaurem Silber hinzusetzt; von der Concentration der ersteren Auflösung hängt die Beschaffenheit des Präparats ab, denn ist die Auflösung concentrirt, so fällt augenblicklich ein hell purpurrothes feines Pulver nieder, bei mässig verdünnter Lösung und einem nicht zu grossen Ueberschusse des Fällungsmittels dagegen trübt sich die Flüssigkeit erst nach einer oder einigen Minuten und lässt dann langsam einen Niederschlag fallen, welcher eine den Krystallen des Ammoniaksalzes ganz ähnliche, obgleich nicht so lebhafte grüne Farbe besitzt, und sich unter dem Mikroskope als aus vollkommen reinen und gleichförmigen kleinen Krystallen bestehend zeigt. Aus einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes kann man ein unreines Präparat erhalten, weil das purpursaure Ammoniak in Salzlösungen unlöslich ist und sich daher leicht etwas davon gleichzeitig mit dem Silbersalze niederschlagen könnte, weshalb man also besser thut, eine verdünntere Auflösung anzuwenden; der Zusatz von Salpetersäure ist deshalb nöthig, weil man sonst zugleich mit dem krystallinischen Niederschlage eine kleine Quantität des flockigen erhält, dessen Entstehung der kleine Ueberschuss an Säure verhindert, ohne dass er zersetzend auf das Silbersalz einwirkt.

Zur Analyse habe ich mich des bei + 130° getrockneten neutralen Salzes bedient, welches 5,71 p. C. Wasser beim Erhitzen bis + 100° abgegeben, von da bis + 130° aber keinen weiteren Verlust erlitten hatte.

I. 1,006 Gr. gaben 0,934 Kohlensäure, 0,120 Wasser und 0,288 Silber;

II. 0,595 Gr. gaben 0,556 Kohlensäure, 0,0695 Wasser und 0,170 Silber;

III. 0,695 Gr. gaben 0,647 Kohlensäure, 0,082 Wasser und 0,199 Silber.

Die Bestimmung des Stickstoffes wurde eben so wie beim Uroxin seiner ganzen Menge nach vorgenommen und ich erhielt:

I. Von 0,181 Gr. Salz 27 C. C. Stickstoffgas } bei 0° und 0,76
II. Von 0,345 Gr. Salz 52,5 C. C. Stickstoffgas } Meter Barome-
III. Von 0,296 Gr. Salz 45 C. C. Stickstoffgas } terstand.

100 Theile des bei + 130° getrockneten purpursauren Silberoxydes enthielten also:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	25,67	25,84	25,74
Wasserstoff	1,32	1,30	1,31
Silberoxyd	30,77	30,69	30,75
Stickstoff	19,01	18,80	19,27

und das Mittel aus diesen Analysen giebt eine hinreichende Uebereinstimmung mit der Formel:

$$\dot{Ag} + C_{16}N_{10}H_8O_{10} + Aq.$$

Gef.		Berechn.
30,73	$\dot{Ag}$	30,74
25,75	C_{16}	25,89
19,02	N_{10}	18,75
1,31	H_{10}	1,32
23,19	O_{11}	23,30
100,00		100,00.

Obgleich die Silbersalze in der Regel bei + 100° wasserfrei zu sein pflegen, so ist man doch hier aus mehreren Gründen gezwungen, in dem purpursauren Silberoxyde noch bei + 130° eine Proportion Wasser anzunehmen; die Zusammensetzung des Kalisalzes und des Ammoniaksalzes bedingen diese Annahme, es gelang mir aber selbst durch Erhitzen bis über + 250° nicht, es wasserfrei zu erhalten. Bei der Bestimmung des Wassers, welches die purpursauren Salze beim Erhitzen bis + 100° verlieren, ist es deshalb schwierig, genaue und übereinstimmende Resultate zu erhalten, weil diese pulverförmigen Körper schon beim Trocknen an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers verlieren; daher erhielt ich auch beim neutralen Silbersalze nur 5,71 p. C., welche beinahe $2\frac{1}{2}$ Proportionen entsprechen, glaube aber, dass es 3 Proportionen mehr enthält und dass seine Formel $\dot{Aq} + \bar{Pp} + 4Ag$ ist.

Das basische purpursaure Silberoxyd erhält man, wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange Ammoniak hinzufügt, bis das anfangs ausgeschiedene Silberoxyd wieder aufgelöst ist, und mit dieser Flüssigkeit die Auflösung des purpursauren Ammoniaks fällt; es bildet sich ein sehr voluminöser flockiger Niederschlag von veilchenblauer Farbe, welcher nach dem Auswaschen zu einer gummiartigen bröcklichen Masse mit glänzendem Bruche zusammentrocknet. Aus Mangel an Material habe ich die Zusammensetzung dieses Körpers noch nicht mit hinreichender Genauigkeit ausmitteln können, ich will aber jetzt schon einer interessanten Zusammensetzung erwähnen, welche er darbietet, deren genaues Studium ich mir aber ebenfalls noch vorbehalten muss.

Als ich in einer Trockenröhre einige Grammen dieses Salzes in einem Oelbade bis gegen 200° erhitzte, wurde es plötzlich durch seine ganze Masse zersetzt; es hatte sich ein weisser Körper sublimirt, welcher sich in Wasser sehr schwerlöslich erwiess, und als Rückstand war eine sehr aufgeschwollene und poröse Masse geblieben, welche in ihrem äusseren Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit Coaks darbietet. Scheinbar denselben weissen Körper erhielt ich ein anderes Mal, als ich purpursaures Kali einer zu hohen Temperatur (über 300°) ausgesetzt hatte, und es scheint demnach, als ob dieser Körper ein allgemeines Zersetzungsproduct der purpursauren Salze sei; seine Menge ist übrigens gegen die des Rückstandes gering, und es gehören gewiss grosse Mengen von Material dazu, um zu Analysen hinreichende Quantitäten davon darzustellen.

Purpursaures Kali.

Auch das purpursaure Kali ist bereits von Prout dargestellt worden, er schreibt aber vor, eine kochende Lösung von purpursaurem Ammoniak mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali zu versetzen, und da hierbei ein Freiwerden von Ammoniak nicht zu vermeiden ist, welches namentlich in der Wärme zersetzend auf die purpursauren Salze einwirkt, so thut man besser, sich des salpetersauren Kali's zu bedienen. Das purpursaure Kali ist in Wasser zwar schwerlöslich, aber nicht unlöslich, in Salzlösungen aber viel weniger löslich, und man thut daher wohl, einen grossen Ueberschuss von Salpeter zur

Fällung anzuwenden; hier tritt aber noch viel leichter als beim Silbersalze der Fall ein, dass zugleich mit dem purpursauren Kali auch Ammoniaksalz gefällt wird, und man muss deshalb, um sicher zu sein, ein reines Präparat zu haben, nach dem Absetzen des aus 2 concentrirten Lösungen erhaltenen Niederschlages denselben noch in einer kleinen Quantität Salpeterlösung zum Kochen erhitzen, wobei alles noch vorhandene Ammoniaksalz zersetzt wird.

Das so erhaltene purpursaure Kali bildet ein braunrothes, aus sehr kleinen mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; man kann es jedoch durch Umkrystallisiren in grösseren Krystallen erhalten, welche denen des Ammoniaksalzes an Glanz und Farbe ähnlich, aber dunkler sind. Zur Analyse verwendete ich das auf obige Weise bereitete pulverförmige Salz und setzte es vorher in einem Oelbade einer Temperatur von + 300° aus, wobei 1,964 Gr. 0,058 Wasser abgaben, was auf 100 Theile des getrockneten Salzes 3,04 p. C. beträgt. Die Analyse wurde, wie alle übrigen, in dem Apparate meines verehrten Collegen Hess ausgeführt und sollte nur zur Bestimmung des Wasserstoffes dienen; zwar konnte ich nur eine Analyse anstellen, habe aber auf dieselbe so viele Sorgfalt verwendet, dass ich von der Zuverlässigkeit des Resultates überzeugt bin und daher nicht zögere, die Bestimmung der Atome des Wasserstoffes der Säure auf dasselbe zu stützen. Die genommenen Vorsichtsmaassregeln, denen ich die Schärfe des Resultates verdanke, bestanden kürzlich in Folgendem: nachdem das Salz bei + 300° keinen weiteren Verlust mehr erlitt, wurde die zur Analyse nöthige Quantität in einen kleinen Nachen eingetragen; um aber die während des Eintragens möglicherweise angezogene Feuchtigkeit wieder zu entfernen, wurde der Nachen mit der Substanz in einem zu diesem Zwecke etwas modificirten Trockenapparate eine Zeitlang der Temperatur von + 100° ausgesetzt und darauf in ein mit einem getrockneten Korke verschlossenes Glasrohr gebracht, mit welchem es gewogen wurde. Die Korke an beiden Enden der Verbrennungsröhre wurden sorgfältig getrocknet, die Verbrennungsröhre selbst aber vor dem Einsetzen des Nachens zum vollkommenen Glühen gebracht und wieder erkalten gelassen, während ein Strom trockener Luft über das in ihr enthaltene Kupferoxyd geleitet wurde;

dann erst wurde der Nachen eingesetzt, und während der Verbrennung, welche, so wie alle anderen in dieser Abhandlung, ohne die mindeste Bildung von Stickstoffoxydgas vor sich ging, die beiden Korke in solcher Entfernung von der Flamme gehalten und der an der Chlorcalciumröhre auch von aussen so geschützt, dass durch sie kein Fehler in das Resultat kommen konnte. Von 1,208 Gr. bei + 300° getrocknetem purpursauren Kali erhielt ich auf diese Weise 0,145 Gr. Wasser, welche 0,0161111 Gr. Wasserstoff entsprechen; diess beträgt 1,33 p. C. vom Gewichte des angewendeten Salzes und ist genau die Menge, welche es nach der Formel $\dot{K} + C_{16}N_{10}H_8O_{10}$ enthalten soll.

Die Menge der erhaltenen Kohlensäure betrug 31,22 p. C., sie konnte jedoch deshalb nicht richtig ausfallen, weil nicht nur das zurückbleibende Kali noch viel Cyankalium enthielt, sondern auch eine kleine Menge Kohle von dem geschmolzenen Kali eingeschlossen und so dem Verbrennen entzogen worden war. Die Menge des Kali's, in einem besonderen Versuche bestimmt, betrug 15,48 p. C., und von 0,253 des Salzes wurden 48 C. C. Stickstoff bei 0° etc. oder 24,05 p. C. erhalten; die Zusammenstellung auch dieser Resultate aber mit der Berechnung der obigen Formel zeigt hinreichend, dass diese die richtige ist.

Gef.		Ber.
15,48	$\dot{K}$	15,73
31,22	C_{16}	32,63
24,05	N_{10}	23,62
1,33	H_3	1,33
	O_{10}	26,99
		100,00.

Wir haben es also hier mit einem Salze zu thun, welches eine Proportion Wasser weniger als das Silbersalz enthält, und daraus ergiebt sich für die Purpursäure die Formel $C_{16}N_{10}H_8O_{10}$, ein Resultat, welches noch durch die Analyse des Ammoniaksalzes vollkommen bestätigt wird.

Das zur Analyse angewandte Kalisalz hatte zwischen 100 und 300° auf 100 Th. trocknes Salz 3,04 p. C. Wasser verloren, 1 At. aber beträgt genau 3,00 p. C., und das bei 100° getrocknete Salz ist daher $\dot{K}\overline{Pp} + Aq$ und enthält 15,281 Kali, 81,805 Purpursäure und 2,914 Wasser.

Die indigoblaue Flüssigkeit, welche man durch Auflösen des purpursauren Ammoniaks in Aetzkalilösung erhält, verdankt diese Farbe wahrscheinlich einem basischen Salze; ich versuchte es durch Vermischen der Flüssigkeit mit Alkohol abzuscheiden, erhielt aber nach dem Absetzen der trübe gewordenen Flüssigkeit nur eine dickflüssige blaue Masse, und es scheint demnach, als ob man es nicht in fester Form erhalten könne.

Purpursaures Ammoniak.

Die äusseren Eigenschaften des purpursauren Ammoniaks sind schon hinreichend genau beschrieben, und ich habe daher nicht nöthig, sie nochmals aufzuzählen. Ueber seine Bildung haben die Herren Liebig und Wöhler eine Menge höchst interessanter Thatsachen mitgetheilt, aber weder die von ihnen angegebene Zusammensetzung, noch die darnach aufgestellte Formel sind richtig; alle darauf gestützten Erklärungen des Vorganges bei seiner Bildung sind daher nicht haltbar, ich wage es jedoch nicht, schon jetzt nach der von mir gefundenen Formel jene Processe erklären zu wollen. Die Darstellung des purpursauren Ammoniaks ist auch mir anfangs oft misslungen, ich habe jedoch in der letzten Zeit mich einer Methode bedient, welche mir immer reichliche Ausbeute gegeben hat, und da sie unstreitig unter allen bisher beschriebenen die einfachste und vortheilhafteste ist, so will ich sie hier mittheilen. Dieses Verfahren gründet sich auf die von mir gemachte Beobachtung, dass man aus reinem Alloxan durch blosse Behandlung mit Ammoniak ziemlich bedeutende Mengen purpursaures Ammoniak erhalten kann, und zwar, indem man zu einer ihrem Kochpuncte nahen concentrirten Lösung von Alloxan tropfenweise eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzusetzt; es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch die sich entwickelnde Kohlensäure, die Flüssigkeit nimmt mit jedem Tropfen eine tiefere Purpurfarbe an und es kommt endlich ein Zeitpunct, wo sie sich trübt und in grosser Menge ein braunrothes Pulver fallen lässt, welches Krystalle von reinem, wasserfreiem, purpursaurem Ammoniak sind. Man fährt mit dem Zusatze fort, bis die Flüssigkeit einen schwachen Ammoniakgeruch zeigt, dann aber entfernt man sie schnell vom Feuer, lässt den Niederschlag sich absetzen, übergiesst ihn nach dem Abgiessen der Mutterlauge noch ein-

oder zweimal mit reinem Wasser und wäscht ihn dann auf einem Filter so lange aus, bis die Flüssigkeit rein purpurfarben abläuft; so lange noch etwas Mutterlauge zwischen den Krystallen sich befindet, wird nur eine sehr unbedeutende Menge des Salzes von dem Waschwasser aufgelöst, und wenn es daher eine intensive Purpurfarbe zu zeigen anfängt, ist die Auswaschung vollendet und das Salz rein. Anstatt aber zu diesem Verfahren sich des reinen Alloxan zu bedienen, kann man mit demselben Erfolge die Flüssigkeit anwenden, welche man erhält, wenn man in concentrirter, aber nicht rauchender Salpetersäure Harnsäure unter Befolgung der Vorsichtsmaassregeln auflöst, welche die Herren Liebig und Wöhler für die Darstellung des Alloxan gegeben haben; den grossen in derselben enthaltenen Ueberschuss an Salpetersäure sättigt man während des Erhitzens so lange mit Aetzammoniak, bis die warme Flüssigkeit schwach purpurroth geworden ist, dann aber verfährt man ganz wie beim reinen Alloxan. Das so erhaltene Präparat bildet ein mehr oder weniger feines braunrothes Pulver, welches sich ohne allen Rückstand in Wasser mit der prächtig purpurrothen Farbe des purpursauren Ammoniaks auflöst und durch Umkrystallisiren in wasserhaltigen Krystallen erhalten werden kann.

Das purpursaure Ammoniak ist nicht das einzige Product bei dieser Operation, und so lange man nicht alle Nebenproducte nach ihrer Zusammensetzung sowohl als auch nach ihren Mengen genau kennt, würde es sehr gewagt sein, ein Bild von dem Vorgange dieses Processes geben zu wollen; man könnte gewiss aus den bekannten Zusammensetzungen des Alloxan und des purpursauren Ammoniaks mehrere mögliche Zersetzungsweisen aufstellen, ohne mit Bestimmtheit entscheiden zu können, welche von ihnen die richtige sei, und da derselbe Fall auch bei anderen Bildungsweisen des purpursauren Ammoniaks eintritt, so müssen wir auch über sie noch weiteren Aufklärungen entgegensehen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten purpursauren Ammoniaks hat mir in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstoff übereinstimmende, beim Stickstoff jedoch abweichende Resultate von denen der Herren Liebig und Wöhler gegeben.

I. 0,256 Gr. gaben 0,322 Kohlensäure und 0,065 Wasser.

II. 0,583 Gr. gaben 0,726 Kohlensäure und 0,149 Wasser.
III. 0,316 Gr. gaben 0,406 Kohlensäure und 0,080 Wasser.
Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich:
I. Von 0,128 Gr. 31,0 C.C. Stickstoffgas } bei 0° und 0,76 Mm.
II. Von 0,238 Gr. 58,0 C.C. Stickstoffgas } Barometerstand.

100 Th. purpursaures Ammoniak haben darnach enthalten

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	34,78	34,43	35,52
Wasserstoff	2,82	2,84	2,83
Stickstoff	30,70	30,89	

und das Mittel aus diesen Analysen stimmt hinreichend genau mit der Formel $\dot{H}\dot{N}_4\,\overline{P}p$, wie sich aus folgender Berechnung ergiebt:

Gef.		Ber.
34,91	C_{16}	35,10
30,79	N_{12}	30,48
2,83	H_{16}	2,86
31.47	O_{11}	31,56
100,00		100,00.

Die goldgrün glänzenden Krystalle des purpursauren Ammoniaks enthalten Krystallwasser, welches sie sowohl beim Erhitzen bis 100° als auch unter einer Glocke mit Schwefelsäure verlieren; die Herren Liebig und Wöhler geben den Gewichtsverlust auf 3 bis 4 p.C. an, ich fand ihn jedoch viel grösser und erhielt 1) 5,76 p.C. 2) 6,23 p.C. 3) 5,88 p.C. 4) 5,85 p.C. 5) 6,33 p.C. 6) 5,55 p.C. 7) 5,39 p.C. 8) 5,54 p.C. Zu dem zweiten und fünften Versuche waren besonders schöne ausgesuchte Krystalle angewendet worden und der Wassergehalt derselben beträgt auch fast genau 2 Proportionen, denn $\dot{N}\dot{H}\,\overline{P}p + 2Aq$ enthält der Berechnung zufolge 6,06 p.C. Wasser, und dieser Formel entsprechen daher die grünen Krystalle. Schon bei + 40° verlieren sie eine nicht unbedeutende Menge ihres Krystallwassers, und da bei den bisherigen Darstellungsweisen die Bildung derselben gewöhnlich in einer noch heisseren Flüssigkeit ihren Anfang nahm, so erklären sich die abweichenden Resultate im Wassergehalte hinreichend.

Bei der Purpursäure schon habe ich erwähnt, dass bei der Zersetzurg der purpursauren Salze durch Säuren keine Abscheidung von Murexan erfolgt, wenn nur wenig Wasser gegenwärtig ist, und ich will nun hier noch zweier Beobachtungen erwähnen, welche ich über die Zersetzung des purpur-

sauren Ammoniaks gemacht habe. Setzt man zu purpursaurem Ammoniak, welches man mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und feingerieben hat, gewöhnliche Salpetersäure im Ueberschusse hinzu, so erhält man nach einiger Zeit eine klare, nur etwas gelbgefärbte Auflösung, und überlässt man diese der freiwilligen Verdunstung, so bilden sich darin grosse gelbliche Krystalle, welche mit denen des wasserfreien Alloxan grosse Aehnlichkeit haben und sich auch beim Erhitzen wie dieses verhalten, deren Natur ich aber noch nicht genauer untersuchen konnte; dieselben Krystalle liefert das purpursaure Silberoxyd, nur geht seine Zersetzung in der Kälte langsamer vor sich, besonders wenn es vorher getrocknet gewesen war. Nimmt man statt der Salpetersäure Salzsäure, so löst auch sie das purpursaure Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit auf, es bilden sich aber beim Verdampfen derselben ganz andere kleine wasserhelle Krystalle, welche auf den ersten Anblick mit denen des Uroxin Aehnlichkeit haben, aber keineswegs Uroxin sind; beim Uebergiessen mit Wasser nämlich verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, werden milchweiss und scheinen nun, unter dem Mikroskope betrachtet, aus einem Haufwerke kleinerer Krystalle zu bestehen, in welche sie auch durch gelinden Druck zerfallen. Um sie daher von der Mutterlauge zu befreien, muss man sich des Alkohols bedienen, man muss es jedoch mit einem einmaligen Abwaschen damit bewenden lassen, weil bei wiederholtem Uebergiessen auch der Alkohol zersetzend einwirkt. Vermischt man die Lösung des purpursauren Ammoniaks in Salzsäure mit Alkohol, so entsteht eine bedeutende Trübung, welche in einer Ausscheidung von Murexan ihren Grund zu haben scheint; wenn man aber jene Auflösung so lange abgedampft hat, bis Alkohol keine Trübung mehr hervorbringt, so erhält man neben den obigen Krystallen auch Krystalle von Uroxin; aus allem diesem geht hervor, dass auch hier eine complicirte Zersetzung stattgefunden hat, welche genauer zu studiren ich mir angelegen lassen sein werde.

Purpursaurer Baryt.

Den purpursauren Baryt erhält man, wenn man eine mässig concentrirte Lösung des purpursauren Ammoniaks mit der Auflösung eines Barytsalzes vermischt; es entsteht bald eine

Trübung und es setzt sich ein pulverförmiger, aus mikroskopischen, kugelförmig gruppirten Krystallen bestehender Niederschlag ab, dessen Farbe dunkel schwarzgrün ist, welcher aber beim Zerreiben ein dunkel purpurrothes Pulver giebt. In Wasser ist dieses Salz sehr schwer, aber mit Purpurfarbe löslich, und wenn man es mit Aetzbarytlösung zerreibt, so wandelt es sich in eine flockige violette Substanz um, welche mit dem durch Barytwasser in einer Uroxinlösung gebildeten Niederschlage im äusseren Ansehen grosse Aehnlichkeit hat und ein basisches Salz zu sein scheint.

Der purpursaure Baryt ist von Kodweis auf seinen Barytgehalt deshalb untersucht worden, um darnach das Mischungsgewicht des Murexan zu berechnen; es ist aber nicht angegeben, ob derselbe vorher getrocknet wurde, und aus dem Resultate muss ich schliessen, dass diess nicht der Fall war, oder dass das Präparat durch purpursaures Ammoniak verunreinigt war; einer Elementaranalyse hat ihn Kodweis nicht unterworfen. Ich habe sowohl seinen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt als auch die Menge seines Krystallwassers bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten:

0,757 Gr. bei + 100° getrockneter purpursaurer Baryt gab 0,766 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

0,219 Gr. desselben Salzes hinterliessen nach starkem Glühen 0,062 kohlensauren Baryt.

100 Th. des angewendeten Salzes hatten also enthalten 21,96 Baryt, 27,98 Kohlenstoff und 1,717 Wasserstoff, und diese Mengen entsprechen der Formel $\dot{Ba}\bar{P}p + 2Aq$.

Gef.		Ber.
21,96	Ba	22,045
27,98	C_{16}	28,180
	N_{10}	20,400
1,717	H_{12}	1,725
	O_{12}	27,650
		100,000.

Das bei + 100° getrocknete Salz besteht demnach aus 22,045 Baryt, 72,772 Purpursäure und 5,183 Wasser.

1,503 Gr. lufttrockener purpursaurer Baryt verloren bei + 100° 0,132 Wasser, erlitten aber beim weiteren Erhitzen bis + 250° keinen weiteren Gewichtsverlust; jene Menge hatte also

1,371 Gr. getrockneten Salzes enthalten, von welchem 100 Th. 9,62 Wasser abgegeben hatten. Auf 100 Th. würden aber nach obiger Formel 4 Proportionen Wasser 10,36 betragen, und es scheint demnach der purpursaure Baryt bei der gewöhnlichen Temperatur der Formel $\dot{Ba}\,\overline{Pp} + 6\,Aq$ zu entsprechen, wornach er aus 19,98 Baryt, 65,94 Purpursäure und 14,08 Wasser besteht.

Purpursaures Bleioxyd.

Nach Prout erhält man durch essigsaures Bleioxyd in purpursaurem Ammoniak keinen, nach Kodweis dagegen einen hell purpurrothen Niederschlag, welchen letzterer jedoch nicht weiter studirt hat; über das purpursaure Bleioxyd hat ferner Berzelius mehrere Versuche angestellt, und auch ich will meine Beobachtungen darüber mittheilen, welche jedoch nur als vorläufige Bemerkungen zu betrachten sind.

Wenn man concentrirte Auflösungen von purpursaurem Ammoniak und neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt, so ändert sich die Purpurfarbe in eine gelbrothe Farbe um und es entsteht kein oder doch nur ein unbedeutender flockiger Niederschlag; filtrirt man die Flüssigkeit von diesem ab und überlässt sie nun der Ruhe, so setzt sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes eine lockere, voluminöse, hell purpurfarbene Substanz ab, welche unter dem Mikroskope ein halb flockiges, halb krystallinisches Ansehen hat und sich ohne sehr bedeutenden Verlust mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Eine vorläufige Analyse dieses bei + 100° getrockneten Körpers gab mir 48,0 p. C. Bleioxyd, 17,5 p. C. Kohlenstoff und 1,34 p. C. Wasserstoff; er enthält Essigsäure und ist ein basisches Salz, dessen überschüssige Basis aus der Luft Kohlensäure anzieht, wie man aus dem Aufbrausen des der Luft ausgesetzt gewesenen Salzes mit Säuren ersieht. Zerreibt man diesen Körper noch feucht mit einigen Tropfen Salpetersäure, so verwandelt er sich in ein dunkel purpurfarbenes, körnig krystallinisches Pulver, und diess ist vielleicht das neutrale purpursaure Bleioxyd. Die Mutterlauge, aus welcher sich das basische Salz gebildet hat, ist noch bedeutend gefärbt und giebt beim Vermischen mit Ammoniak einen voluminösen flockigen Niederschlag von violetter Farbe, welcher mehr als 75 p. C.

Bleioxyd enthält und in 2 Analysen verschiedener Mengen zugleich erhaltenen Präparates genau übereinstimmende Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff (8,45 und 8,46 p.C. Kohlenstoff; 0,426 und 0,425 p.C. Wasserstoff) gab. Auch dieses Salz scheint Essigsäure zu enthalten und zieht ebenfalls bedeutende Mengen von Kohlensäure aus der Luft an. Zeit und Material erlaubten mir nicht, diesen 3 Präparaten für jetzt eine gründliche Untersuchung zu widmen; da ich jedoch in dem Capitel, wovon diese Abhandlung einen Theil ausmacht, noch länger zu arbeiten beabsichtige, so hoffe ich auch noch einmal auf die Verbindungen der Purpursäure mit dem Bleioxyd zurückzukommen.

VIII.

Ueber ein krystallisirtes Hydrat der Harnsäure.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. scientif de St. Petersburg No. 107.)

Wenn man sich zur Darstellung von Harnsäure des von Böttger angegebenen Verfahrens bedient, Taubenexcremente durch Boraxlösung auszuziehen und aus der erhaltenen Lösung die Harnsäure durch Salzsäure niederzuschlagen *), so erhält man dieselbe aus der eine Menge organischer Stoffe enthaltenden Flüssigkeit in viel grösseren Krystallen als aus einer davon freien Lösung. Die Ausscheidung des grössten Theiles der Harnsäure aus dieser Flüssigkeit erfolgt sehr rasch und nur ein kleiner Theil davon bleibt noch gelöst, dieser aber setzt sich beim ruhigen Stehen der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit in dendritenförmig zusammengewachsenen Krystallen von hellbrauner Farbe bis von der Länge einiger Linien ab, und diese erkannte ich zuerst als ein Hydrat der Harnsäure. Bei der Untersuchung des Wassergehaltes dieser Verbindung durch Trocknen in einem Luftstrome von + 100° erhielt ich folgende Resultate:

I. 1,586 Gr. gaben 1,302 trockne Harnsäure und 0,284 Wasser.

*) Böttger, Beiträge zur Physik und Chemie S. 6.

II. 0,051 Gr. gaben 0,866 trockne Harnsäure und 0,185 Wasser.

III. 1,021 Gr. gaben 0,841 trockne Harnsäure und 0,180 Wasser.

Auf 100 Th. Harnsäure betragen diese Mengen Wasser I. 21,81, II. 21,36 und III. 21,40; 4 Proportionen Wasser aber würden 21,198 betragen; die Krystalle entsprechen demnach der Formel:

$$\bar{U}r + 4Aq \quad (\bar{U}r = C_{10}N_8H_8O_6),$$

und enthalten 82,51 p. C. Harnsäure und 17,49 p. C. Wasser.

Nicht aber diese grossen Krystalle allein sind ein Hydrat der Harnsäure, sondern alle Harnsäure, welche man aus verdünnten kalten Lösungen durch Säuren niederschlägt, ist dieselbe Verbindung; je kleiner aber die Krystalle sind, desto leichter geben sie schon bei der gewöhnlichen Temperatur einen Theil ihres Wassers ab, und daher kommt es, dass man das Hydrat so lange verkannt hat.

Eben so wie die grossen braun gefärbten Krystalle ihre Durchscheinenheit beim Abgeben ihres Krystallwassers verlieren und ein verwittertes Ansehen bekommen, ist diess auch bei den mikroskopischen Krystallen der auf gewöhnlichem Wege erhaltenen reinen Harnsäure der Fall, man kann aber bei ihnen diese Veränderung ihrer Textur nur unter dem Mikroskope gewahren; während die dünnen quadratischen Blättchen des Hydrats wasserhell, durchsichtig und glatt sind, haben sie nach dem Trocknen eine rauhe Oberfläche bekommen und bestehen nun wahrscheinlich aus einem Haufwerke kleinerer, unvollkommen ausgebildeter Krystalle der wasserfreien Säure. Auch beim Kochen mit Wasser erleiden die Krystalle des Hydrats der Harnsäure dieselben Veränderungen, und unter gewissen Umständen geben auch die grossen Krystalle bei der gewöhnlichen Temperatur ihr Wasser ab, wenn sie z. B. von der Sonne beschienen werden oder unter einer Glocke mit Schwefelsäure.

IX.

Ueber die Leucinsalpetersäure.

Von

G. J. MULDER.

Das Leucin verbindet sich nach Braconnot mit der Salpetersäure und giebt damit eine neue Säure, welche sich mit

den Basen verbinden kann. Bringt man Leucin bei der gewöhnlichen Temperatur mit Salpetersäure, ohne dass letztere im Ueberschusse ist, zusammen, so löst sich das Leucin ohne Gasentwickelung zu einer dicken durchsichtigen Flüssigkeit auf und bald darauf erstarrt die Leucinsalpetersäure zu krystallinischen Körnern, die nach dem Auflösen in Wasser und Abdampfen bei gelinder Wärme nadelförmige Krystalle liefern. Bei höherer Temperatur entwickelt sich Gas und das ganze Leucin kann zerstört und ohne Rückstand in gasförmige Producte verwandelt werden. Was nach der unvollständigen Zersetzung von fester Substanz übrig bleibt, ist noch Leucinsalpetersäure.

Da sich keine anderen Producte bilden und sich kein Gas bei der Bildung der neuen Verbindung entwickelt, so muss die Leucinsalpetersäure aus Leucin und Salpeter plus einer grösseren oder geringeren Menge Wasser bestehen. Die Analyse gab folgende Resultate. 0,173 Leucinsalpetersäure, über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0,238 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	38,03	12	= 917,22	37,69
Wasserstoff	6,87	26	162,23	6,61
Stickstoff		4	354,08	14,70
Sauerstoff		10	1000,00	41,00
			2433,53.	

Diess giebt $C_{12}H_{24}N_2O_4 + \ddot{N} + \dot{H}$, oder 1 At. Leucin, 1 At. Salpetersäure und 1 At. Wasser.

0,163 Leucinsalpetersäure wurden in Barytwasser aufgelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und der aufgelöste kohlensaure Baryt durch Sieden und Abfiltriren. Schwefelsäure, in die Flüssigkeit eingetröpfelt, gab 0,102 schwefelsauren Baryt. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht der Leucinsalpetersäure = 2328.

Auf 100 Leucinsalpetersäure hat man 62,6 schwefelsauren Baryt, in welchem 41,01 Baryt, die nach dem Versuche 4,2 Sauerstoff oder $\frac{1}{10}$ von 41,00 enthalten.

X.

Ueber die essbaren Vogelnester.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Neerlande, No. 22, p. 172.)

Döbereiner hat bewiesen, dass die Nester der indischen Schwalben aus einer eigenthümlichen thierischen Substanz bestehen, welche in mehrerer Hinsicht mit dem Schleime oder den Knochen der Knorpelfische Aehnlichkeit hat. Die von diesem Chemiker bekannt gemachten Versuche stimmen mit den Beobachtungen von Raffles und E. Home überein, durch welche ebenfalls bewiesen wurde, dass das Thier durch die Speiseröhre, welche mit eigenthümlichen Abscheidungsorganen versehen ist, feste Substanzen von sich giebt.

Es blieb daher hinsichtlich des Ursprunges der erwähnten Substanz kein Zweifel mehr übrig, obwohl mehrere Naturforscher den vegetabilischen Ursprung dieses eben so sonderbaren als merkwürdigen Productes zu beweisen versuchten. Indessen musste noch die chemische Natur des erwähnten Körpers bestimmt werden.

Blume, Director des botanischen Gartens, hatte die Gefälligkeit, mir eine ziemlich grosse Menge dieser Schwalbennester zu überlassen, um sie einer Untersuchung zu unterwerfen. Ich benutzte diese Gelegenheit zur Auffindung folgender Thatsachen.

Diese Nester haben mehrere von einander verschiedene Formen. Am gewöhnlichsten haben sie die Gestalt eines Löffels ohne Stiel, der, an einer von beiden Seiten in einer geraden Linie abgeschnitten, in zwei spitzige Enden ausgeht. Diese sind nicht so weiss wie die anderen, welche eine grössere oder geringere Verlängerung haben, vermittelst deren das eigentliche Nest an die Felsen befestigt ist. Diese abgeplattete Verlängerung ist eine aus derselben Substanz bestehende, aber mit Substanzen des Felsens vermengte Basis. Die zuletzt erwähnten Nester sind zerbrechlicher als die ersteren. Die letzteren haben einen ganz glasartigen Bruch und die innere Fläche ist mit einer Menge erhabener Streifen versehen, als wenn sie ein netzförmiges Gewebe hätte.

Die Bestandtheile beider Arten von Nestern sind ganz dieselben, ausgenommen, dass die hauptsächlichste Substanz bei den länglichen Nestern etwas reiner ist als bei den anderen. Ich werde daher nur das Resultat von der Untersuchung der ersteren geben.

Die Dichtigkeit derselben bei 23,5° beträgt 1,250. Bei 100° getrocknet, verlieren sie 12,38 p. C. Wasser. Sie sind in höherem Grade zerbrechlich, so dass man sie leicht in ein feines und unfühlbares Pulver verwandeln kann. Kochender Alkohol löst daraus Kochsalz, Chlormagnesium und eine kleine Menge eines festen weissen Fettes auf, während kochendes Wasser schwefelsaures Natron und Spuren von kohlensaurem Natron daraus auszieht. Das Wasser wird nach dem Abdampfen flockig und setzt Theilchen einer eigenthümlichen Substanz ab, aus der das Nest der indischen Schwalben fast ganz besteht. Die Flocken haben ganz dieselben Eigenschaften wie die Hauptsubstanz des Nestes und lösen sich um so mehr auf, je grösser die zum Decocte angewendete Wassermenge war. Endlich enthält das Wasser, von dem die Flocken durch Filtriren abgeschieden worden waren, noch eine andere organische Substanz aufgelöst, nämlich eine mit Kalk verbundene organische Säure, die mit ein wenig von der Hauptsubstanz gemengt ist und, wenn mit dem Kochen etwas länger fortgefahren wird, eine Veränderung erleidet. Die Natur der Säure konnte nicht bestimmt werden, sie giebt aber mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd lösliche Salze. Basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugt damit weisse Flocken, der Alkohol gleichfalls. Galläpfelaufguss bewirkt damit keinen Niederschlag.

Die eigenthümliche und hauptsächlichste Substanz, welche in Alkohol unlöslich und fast auch im Wasser es ist, wird durch das letztere Auflösungsmittel gallertartig. Die Gallerte ist voluminös und ganz durchsichtig, so dass man die Falten des Filters bis auf den Boden auf das leichteste unterscheidet. Diese Gallerte ist in Essigsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure so wie in schwacher Ammoniakflüssigkeit und schwacher Kalilauge unlöslich. Sie wird durch Aetzkali unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Starke Salpetersäure wandelt sie zum Theil in Fourcroy's gelbe Säure um und zersetzt sie in der Wärme in Gas. Kochende Chlor-

wasserstoffsäure löst sie auf, zersetzt sie aber zugleich, wobei sie eine braune Flüssigkeit giebt, wie es bei dem animalischen Faserstoffe und dem animalischen Eiweissstoffe der Fall ist.

Man vermag aus der Gallerte keine andere Substanz als die erwähnten Salze und Substanzen auszuziehen. Ich betrachte die Gallerte als eine eigenthümliche animalische Substanz. Beim Trocknen nimmt sie ihre vorige Gestalt wieder an, erhält eine schöne weisse Farbe und wird beim Zerreiben pulverig. Beim Verbrennen giebt sie die Producte animalischer Substanzen, bläht sich auf, lässt eine voluminöse Kohle und einen Rückstand von 5 p.C. einer weissen Asche zurück, welche aus phosphorsaurem Kalke und phosphorsaurer Magnesia nebst Spuren von kohlensaurem Kalke besteht, der sich ohne Zweifel beim Verbrennen bildet.

Unter den Substanzen der Schwalbennester findet man keinen Schwefel und keinen freien Phosphor.

Die Analyse der Schwalbennester gab mir auf 100 Theile der bei 100° C. getrockneten Substanz folgende Resultate:

Eigenthümliche Substanz	90,26
Kalksalz mit animalischer Säure, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol	0,53
Festes weisses Fett	0,22
Schwefelsaures Natron	0,77
Chlornatrium nebst ein wenig Chlormagnesium	3,47
Phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia nebst Spuren von kohlensaurem Kalk	4,75
Kohlensaures Natron, Spuren.	

Die Reinheit der Hauptsubstanz und die Abwesenheit alles organischen Gewebes veranlassten mich, sie einer Analyse zu unterwerfen. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

I. 0,295, in denen 0,280 reine Substanz sich befanden, gaben beim Verbrennen mit Bleioxyd und Kupferoxyd nach Berzelius's Methode 0,555 Kohlensäure und 0,177 Wasser.

II. 0,231, die 0,219 reine Substanz enthielten, gaben 0,436 Kohlensäure und 0,140 Wasser.

I. 0,498, in denen 0,473 reine Substanz enthalten waren, gaben:

Stickstoff bei 20° und 766, 2 M. vor dem Versuche 100 Cubikcent.

Stickstoff bei 23,75° und 766,5 M. nach dem Versuche 148 Cubikcent.

II. 0,704, welche 0,669 reine Substanz enthielten, gaben Stickstoff:

Bei 24,25° und 766 M. vor dem Versuche 117,5 Cubikcent.
Bei 26,25° und 766,5 M. nach dem Versuche 185 Cubikcent.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	54,81	55,05
Wasserstoff	7,02	7,10
Stickstoff	11,64	11,66
Sauerstoff	26,53	26,19.

Die Zusammensetzung der erwähnten thierischen Substanz konnte nicht durch Bestimmung des Atomgewichtes controlirt werden. Die 5 p. C. erdiger Salze können durch ein längeres Digeriren in Essigsäure zwar vermindert werden, aber es ist unmöglich, die Salze ganz auszuziehen. Das schwefelsaure Kupferoxyd, essigsaure Bleioxyd, schwefelsaure Eisenoxyd und salpetersaure Silberoxyd, in welche die sehr zertheilte Gallerte gebracht wurde, ziehen sie sehr zusammen, und es ist daher wahrscheinlich, dass die Oxyde sich mit dem organischen Körper verbinden. Aber es ist unmöglich, hierdurch das Atomgewicht der Substanz zu bestimmen.

Die gefundene Zusammensetzung kann durch folgende Atomzahlen dargestellt werden.

Kohlenstoff	22	55,17
Wasserstoff	34	6,96
Stickstoff	4	11,62
Sauerstoff	8	26,25.

Es ist aber wohl möglich, dass das Atomgewicht nach dem Versuche 2—4mal grösser ist. Die Berechnung beweist nichts, sie giebt blos das wahrscheinlichste Verhältniss der Atome.

Die gallertartige Substanz, welche man in den europäischen Schwalbennestern findet, ist vielleicht von ähnlicher Beschaffenheit und verdient wohl mit der eigenthümlichen Substanz der indischen Schwalben, die man Neossin, von *νεοσσιά*, Nest, nennen könnte, verglichen zu werden.

XI.
Literarische Nachweisungen.

Ann. der Pharmacie. Von Wöhler u. Liebig. Febr. 1839.

Beschreibung und Darstellungsweise einiger in Chelidonium majus aufgefundenen Stoffe. Von Dr. Probst.

Chelidonin. Von Reuling.

Ueber salzsaures Caffeïn und Theïn, nebst dessen Krystallformen. Von Herzog.

Ueber die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin. Von Thomson und Richardson.

Ueber eine neue im Sabadillsamen enthaltene Säure. Von Merck.

Analyse der Veratrumsäure. Von Schrötter ($C_{18}H_{18}O_7$).

Polytechn. Journ. 1. Märzheft, 1839.

Talbot's Verfahren, die sogenannten photgenischen (durch das Licht erzeugten) Bilder darzustellen. (Uebersetzung.)

2. Märzheft, 1839.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Dampf bei höheren Temperaturgraden und über das Bersten der Dampfkessel. Von Schafhäutl. (Uebersetzung.)

Buchner's Repertorium für die Pharmacie. Zweite Reihe, Bd. XVI, 1.

Untersuchung der Lindenblüthen. Von Herberger.

Untersuchung der Blätter von Digitalis ambigua. Von Schlesinger.

Literatur.

Pharmaceutisch-chemische Tabellen zum Gebrauche f. prakt. Aerzte und Apotheker als Hülfs- und Nachschlagstabellen. Von Sigm. Schlesinger, Dr. d. Med. u. s. w. Wien 1838, bei J. G. Heubner. 8. 149 S.

Elements of chemistry, including the recent Discoveries and Doctrines of the Science. By the late Edward Turner M. D. Sixth Editton enlarged and revised. By Prof. Liebig and Wilton G. Turner. 1 vol. 8. London. Taylor and Wilton. 1839. (Die organ. Chemie, von Prof. Liebig.)

Handbuch der Mineralogie oder Anleitung, die Mineralien auf eine leichte und sichere Weise durch eigene Untersuchung zu bestimmen. Von A. Herr. Wetzlar 1839, bei C. Wigand. 8. 2 Thlr.

Thieme, Anfangsgründe der theoretischen und praktischen Chemie, nebst Anwendung auf die Gewerbe. Mit 47 Abbildungen. Leipz., bei G. Wigand. 8. 1 Thlr.

F. Pellereau, Chimie minérale ou traité complet des metaux, des oxides et des acides, d'après une nouvelle méthode avec l'indication de tous les réactifs qui servent à faire reconnaître ces substances, et des secours ou contrepoisons à administrer en cas d'empoisonnement par ces corps. Par. 8. 8 Fr.

Fréd. Choron, Théorie des atomes et des équivalens chimiques suiv. d'une table. 2de édit. 8. 1¾ Fr.

Artus, tabellarische Uebersicht der in der preuss. Pharmacopöe aufgenommenen chemischen Präparate. Eisenach, b. Bärecke. 4. ⅝ Thlr.

J. Dumas, die Philosophie der Chemie. Vorlesungen (11), gehalten im Collége de France, gesammelt von Bineau und in's Deutsche übertragen von C. Rammelsberg. Berlin, b. Lüderitz. 8. 1½ Thlr.

R. de Grosourdy, Chimie médicale. Traité de chimie considérée dans ses applications à la médecine, tant théoriques que pratiques. 2 T. 8.

Orfila, Mémoire sur l'empoisonnement par l'acide arsenieux. 8. Paris. (2¾ B.)

A. S. de Montferrier, Précis élémentaire de Physique et de Chimie. Paris. 8. 5 Fr.

J. F. Daniell, An introduction to the study of chemical philosophy; being a preparatory view of the forces wich concur to the production of chemical phenomena. 8. 16 Sh.

XII.

Ueber den relativen Werth verschiedener Brennhölzer und Holzkohlen.

Vom

Oberschiedswardein K. A. WINKLER.

Die Bestimmung der Wirkungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Holz- und Holzkohlensorten hat mancherlei Schwierigkeiten und wird, so oft man sie auch im Kleinen oder im Grossen vornimmt, immer etwas ungleiche Ergebnisse liefern, da eine Menge von Umständen sich vereinigen, um Schwankungen zu veranlassen.

Der Feuchtigkeitszustand, das Alter, die Fällungszeit und die Art des Transportes — ob derselbe auf der Achse oder durch das Flössen geschah — haben auf die Qualität des Holzes entschiedenen Einfluss, wogegen die Güte der Kohlen wieder von der vorherigen Beschaffenheit des Holzes und von Verfahrungsarten und Zufälligkeiten bei der Verkohlung, so wie von der Menge des frisch angesogenen Wassers abhängig ist.

Gleichwohl ist eine, sei es auch nur ungefähre, Kenntniss dieser Wirkungsverhältnisse dem Gewerbsmanne und also auch dem Hüttenmanne, aus dessen Gesichtspuncte ich spreche, von Wichtigkeit. Sie erleichtert nicht blos den ökonomischen Calcul, sondern auch den Umtausch der Brennmaterialien selbst; z. B. bei Schachtofenschmelzungen, wo ohne dieselbe bei jeder Veränderung der Kohlensorte erst eine längere Zeit nöthig ist, um bei dem neuen, noch ungewohnten Brennmaterial das richtige Verhältniss zwischen Kohlen- und Erzsatz wieder zu finden.

Ich versuchte es daher in Gesellschaft des Hrn. Lieutenant v. Moisejeff aus Petersburg und des Hrn. Schiffner aus Freiberg, welche mich dabei thätig unterstützten, den relativen Werth einer Reihe von Holz- und Kohlensorten zu bestimmen, und zwar auf eine für jeden praktischen Hüttenmann ausführbare Weise und so gut es mit den geringen Hülfsmitteln geschehen konnte, welche eine gewöhnliche Probirstube darbietet.

Die Beschreibung dieser Versuche und die Resultate, welche dabei gewonnen wurden, enthält das Nachfolgende.

I.

Holz.

Es wurden zu den Versuchen nachstehende Holzarten verwendet:

A) Von harten Laubhölzern:

Die Eiche (*Quercus*), die Esche (*Fraxinus*), der Ahorn (*Acer, Platanus*), die Buche (*Fagus*), die Birke (*Betula*), die Ulme (*Ulmus*).

B) Von weichen Laubhölzern:

Die Pappel (*Populus nigra*), die Linde (*Tilia*), die Weide (*Salix*).

C) Von weichen Nadelhölzern:

Die Tanne (*Pinus Abies*), die Fichte (*Pinus picea*), die Kiefer (*Pinus sylvestris*).

Wassergehalt.

Alle diese Hölzer waren schon vor Jahren geschlagen und hatten ungefähr 6 Monate hindurch in einem fast beständig und sehr stark geheizten Zimmer gelegen. Dadurch war ihr Wassergehalt auf durchschnittlich 9 p. C. herabgesunken, obgleich nicht ganz egal, denn er betrug bald etwas mehr, bald etwas weniger. Sie konnten sämmtlich als ganz lufttrocken betrachtet werden.

Genau auf einen und denselben Trockengrad wurden sie absichtlich nicht gebracht, erstens, weil es sehr schwer gewesen sein würde, eine solche Gleichförmigkeit herzustellen, ohne die Hölzer förmlich zu dörren, was nicht geschehen durfte, wenn nicht die Möglichkeit einer theilweisen Zersetzung eintreten sollte, und zweitens, weil bei der vorausgegangenen halbjährigen Aufbewahrung der verschiedenen Sorten in dem nämlichen erwärmten Raume anzunehmen war, dass die kleinen Differenzen in den Wasserrückhalten theilweise mit in der Natur der Sorten selbst lagen, von denen die eine ihr Wasser schwerer als die andere hergiebt.

Bestimmung des Massengewichtes.

Das Nächste war die Bestimmung der Massengewichte der einzelnen Holzarten.

Aus jeder derselben wurde ein Würfel geschnitten, welcher genau einen Cubikzoll enthielt und dieser mit verjüngten Gewichten ausgewogen, von denen 400 auf das Leipziger Loth gingen.

	Ein Cubikzoll wog:		1 Cubikfuss zu 1728 Cubikzoll.	
	verjüngte Gew.	Leipz. Loth.	Leipz. Pfd.	Leipz. Loth.
A) Harte Laubhölzer:				
Eichenholz	288	0,720	38	28
Eschenholz	274,5	0,686	36	23
Ahornholz	258,75	0,646	34	28
Buchenholz	243	0,607	32	25
Birkenholz	254,75	0,637	34	13
Ulmenholz	259	0,647	34	30
B) Weiche Laubhölzer:				
Pappelholz	196,75	0,492	26	18
Lindenholz	155,5	0,389	18	27
Weidenholz	199,5	0,499	26	30
C) Weiche Nadelhölz.:				
Tannenholz	191,25	0,481	25	31
Fichtenholz	171,5	0,429	23	5
Kiefernholz	188,0	0,470	24	24

Unter den untersuchten Holzsorten war also die Eiche die schwerste und die Linde die leichteste.

(Hierbei ist zu bemerken, dass Hölzer, wie sie gewöhnlich zum Verbrennen und Verkohlen verbraucht werden, schwerer sind, weil diese in der Regel mehr Wasser besitzen.)

Aschengehalt des Holzes.

Der Aschengehalt des Holzes ist so gering und dabei in einer und derselben Holzsorte, ja selbst in den verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes so wenig constant, dass er bei der Bestimmung der relativen Heizkraft füglich übergangen werden kann. Er ist mehrfach untersucht und, auf 100 Cubikfuss Holz berechnet, nur zu 8 bis 11 und 16 Pfunden gefunden worden. Den meisten Aschengehalt in gleichem Volumen hatten die Ulme, der Ahorn und die Esche, den geringsten die Birke und die Pappel.

Erste Berechnung des Wirkungsverhältnisses der verschiedenen Holzsorten.

Man ist beinahe überzeugt, dass die Holzfaser in allen Hölzern, sie mögen Namen haben wie sie wollen, eine gleiche chemische Zusammensetzung von

circa 52 Kohlenstoff und
circa 48 Sauerstoff mit Wasserstoff

besitzt, und dass Sauerstoff und Wasserstoff in ihr sich so verhalten wie im Wasser, also wie 88,91 : 11,09.

Es scheint demnach

1) als müsse 1 Pfd. von dem einen Holze eben so viele Wärme entwickeln als ein Pfd. von dem anderen, vorausgesetzt, dass der Trockenheitsgrad in beiden derselbe ist, und

2) als müsse die Heizkraft der Hölzer nach dem Volumen — ebenfalls bei gleichen Wassergehalten — in dem Verhältnisse wie die specifischen Gew. der zu vergleichenden Sorten verschieden sein.

Dem zufolge würden die vorhin genannten Hölzer, wenn davon die Rede ist, von welcher ein Cubikfuss die meiste oder die wenigste Hitze erzeugt, in folgender Ordnung stehen:

Eiche, Esche, Ulme, Ahorn, Birke, Buche, Weide, Pappel, Tanne, Kiefer, Fichte, Linde,

und die Verhältnisse selbst würden, unter Weglassung oder Ausgleichung der Bruchtheile, bei lufttrockenem Holze so sein, wie es die nachstehende Tabelle angiebt.

100 Cubikfuss Holzmasse von

	Fichte	Tanne	Birke	Buche
	werden ersetzt durch Cubikfuss			
von Eiche	59,6	66,7	88,4	84,3
- Esche	62,5	70,1	92,8	88,5
- Ulme	66,3	74,2	98,4	93,8
- Ahorn	66,4	74,5	98,6	94,0
- Birke	67,3	75,3	100,0	95,3
- Buche	70,6	79,2	104,9	100,0
- Weide	86,0	96,4	127,6	121,7
- Pappel	87,2	97,7	129,4	123,4
- Tanne	89,6	100	132,4	126,2
- Kiefer	91,2	102,3	135,5	129,1
- Fichte	100,0	112,1	148,5	141,4
- Linde	110,3	123,6	163,7	156,1

Diese Tabelle bedarf jedoch noch einer Berichtigung.

Es enthält nämlich, ausser der eigentlichen Holzfaser, jedes Holz noch Säfte, welche in ihrem eingedickten festen Zustande eine andere chemische Zusammensetzung als die Holzfaser selbst zu besitzen scheinen.

Dieses geht aus der Wahrnehmung hervor, dass ein Cubikfuss gelösstes und folglich von der Saftsubstanz freieres Holz nicht ganz so viel leistet als ein C.F. ungelösstes, auch wenn man beide vorher auf gleichen Trockenheitsgrad gebracht hat.

Da nun das Verhältniss zwischen Holzsubstanz und Saftsubstanz schwerlich bei allen Holzsorten genau ein und dasselbe ist, so werden die in vorstehender Tabelle angegebenen Zahlen zwar dem Wahren sehr nahe bleiben, gleichwohl noch nicht ganz richtig sein.

Um hierüber mehr Gewissheit zu erlangen, wurde durch directe Versuche die Heizkraft jeder einzelnen Holzsorte bestimmt.

Ausmittelung der relativen Heizkraft der einzelnen Holzsorten.

Die Untersuchung der Brennmaterialien auf ihre Heizkraft ist durch Hrn. Berthier sehr einfach und in allen Hüttenlaboratorien ausführbar geworden. Sein Verfahren gründet sich bekanntlich darauf, dass die aus verschiedenen Brennstoffen sich entwickelnden Wärmemengen unter sich genau in demselben Verhältnisse wie die Sauerstoffmengen stehen, welche die Brennmaterialien beim Verbrennen absorbiren, und dass diese Sauerstoffmengen proportional dem regulinischen Blei sind, welches sich bildet, wenn man das zu prüfende Brennmaterial in Berührung mit Glätte verbrennt.

Diese Methode nun war es, welche auch jetzt gewählt wurde.

Ein Theil von dem durch Säge und Feile in feine Späne verwandelten Holze wurde mit 24 Theilen Glätte gemengt und in eine gewöhnliche Probirtute gebracht. Andere 24 Theile Glätte dienten dem Gemenge als Decke. Dann wurde die Tute verschlossen und einem einstündigen Windofenfeuer ausgesetzt. Nach ihrem Erkalten und Zerschlagen fand sich auf dem Boden, umhüllt von geschmolzenem Bleioxyd, der Bleikönig, welcher sich in den meisten Fällen sehr leicht abtrennen liess. Er wurde ausgehämmert, sorgfältig mit einer Bürste abgeputzt,

um alle anhängende Glätte davon zu entfernen, und gewogen.

Bei diesen Proben, die sehr oft und in verschiedenen Oefen wiederholt wurden, kamen indessen anfangs so bedeutende Differenzen zum Vorscheine, dass wir die Hoffnung fast aufgaben, damit zum Ziele zu gelangen.

Da wir die Ursache davon der angewendeten gelben Glätte zuschrieben, so wurden die Versuche mit ganz reiner rother Glätte wiederholt, allein die Differenzen blieben dieselben.

Nun sollte eine dritte Versuchsreihe folgen, und zwar mit ursprünglich rother Glätte, welche vorher durch Umschmelzen mit höchst wenigem Kohlenstaube in gelbes Oxyd verwandelt war; diese misslang jedoch. Es stellte sich dabei die sonderbare Erscheinung ein, dass die meisten Tuten, in welche dergleichen umgeschmolzene Glätte kam, zerfressen wurden, während nicht umgeschmolzene Glätte die Tuten ganz liess.

Später blieben wir wieder bei gewöhnlicher gelber Glätte stehen und zuletzt gelang es wirklich, die Differenzen, wenn auch nicht ganz zu beseitigen, doch so unbedeutend zu machen, dass sie sich übersehen liessen.

So gab z. B. in der letzten Versuchsreihe die Birke in der ersten Probe 14,06, in der Gegenprobe 14,10, ferner die Ulme in der ersten Probe 14,50, in der Gegenprobe 14,51 Blei etc.

Im Ganzen zeigte es sich, dass zur Erlangung möglichst gleicher Resultate Folgendes beobachtet werden muss:

1) Herstellung thunlichst feiner Holzspäne, am besten so fein wie Staub;

2) höchst inniges Vermengen und Zusammenreiben dieser Späne mit der Glätte;

3) Anwendung fein gesiebter Glätte;

4) sorgfältige Ueberdeckung des Gemenges mit Glätte, damit nicht an einzelnen Stellen, vorzüglich an den Rändern, Gemengtheile unbedeckt bleiben;

5) Behutsamkeit beim Einsetzen der Tuten in den Ofen, weil, wenn die Gefässe schief gehalten werden, leicht die Glättdecke sich verschiebt und ein Theil des Gemenges davon entblösst werden kann;

6) Beobachtung eines und desselben Feuergrades;

7) genaues Abbürsten der Glätte von den Königen, und zwar nicht blos nach dem Aushämmern der letzteren, sondern auch vorher, da durch das Aushämmern leicht Glättheilchen mit in das Blei eingeschlagen und unsichtbar gemacht werden; endlich

8) geringes Anfüllen der Tuten, kaum bis zu ⅓ ihrer Höhe, weil sonst Verlust durch Aufsteigen der Masse zu befürchten ist.

Alle Proben wurden wenigstens doppelt, einige auch dreifach eingesetzt, und die Ergebnisse, welche durch die letzte, wegen der ziemlich genauen Uebereinstimmung der Controlproben als gelungen zu betrachtende Probenreihe durchschnittlich erhalten wurden, sind aus Nachstehendem zu ersehen:

1	Gew.	Theil	Eichenholz	reducirte	14,05	Gew.	Theile	Blei
1	—	—	Eschenholz	—	14,96	—	—	—
1	—	—	Ahornholz	—	14,16	—	—	—
1	—	—	Buchenholz	—	14,00	—	—	—
1	—	—	Birkenholz	—	14,08	—	—	—
1	—	—	Ulmenholz	—	14,50	—	—	—
1	—	—	Pappelholz	—	13,04	—	—	—
1	—	—	Lindenholz	—	14,48	—	—	—
1	—	—	Weidenholz	—	13,10	—	—	—
1	—	—	Tannenholz	—	13,86	—	—	—
1	—	—	Fichtenholz	—	13,88	—	—	—
1	—	—	Kiefernholz	—	13,27	—	—	—

Durchschnitt 13,76.

Aus Obigem geht hervor, dass es hinsichtlich der durch 1 Pfd. Holz hervorzubringenden Hitze doch nicht so ganz egal ist, welche Holzsorte man anwendet, wie vorhin vorausgesetzt wurde, und dass, mit Ausnahme der Linde, die weichen Hölzer, dem Gewichte nach, eine etwas geringere Heizkraft besitzen als die harten.

Wie viele Schuld daran einerseits die verschiedenen Verhältnisse zwischen Holz- und Saftstoff, andererseits die kleinen Abweichungen in den Aschen- und Wassergehalten gehabt haben, hat freilich nicht ermittelt werden können.

Zweite Berechnung des Wirkungsverhältnisses der verschiedenen Holzsorten.

A) Nach dem Gewichte.

Nimmt man nun vorige Bleimengen zum Anhalten, so bekommt man folgende Verhältnisse:

100 Pfd.

	Fichtenholz	Tannenholz	Birkenholz	Buchenholz
	werden ersetzt durch Pfunde			
Eichenholz	98,8	Fast ganz wie beim Fichtenholze.	100,2	99,6
Eschenholz	92,7		94,1	93,5
Ahornholz	98,0		99,4	98,9
Buchenholz	99,0		100,6	100,0
Birkenholz	98,5		100,0	99,4
Ulmenholz	95,8		97,1	96,6
Pappelholz	106,4		107,9	107,3
Lindenholz	95,9		97,2	96,6
Weidenholz	105,9		107,6	106,8
Tannenholz	100,1		101,6	101,0
Fichtenholz	100,0		101,4	100,8
Kiefernholz	104,5		106,1	105,5

B) Nach dem Volumen.

Um jetzt abermals das Wirkungsverhältniss nach dem Volumen zu bestimmen, war zuvörderst die Heizkraft festzusetzen, welche ein gewisses Maass von jeder Holzsorte besitzt.

Dieses geschah, indem wir aus den Bleimengen, welche 1 Gewichtstheil Holz reducirt, die Bleimengen berechneten, die auf 1 Vol. Holz kommen. In folgender Tabelle sind nun für jede Holzsorte die Gewichtseinheiten für das Volumen und die Wärmeeinheiten für den Gewichtstheil und für das Volumen neben einander gestellt.

Will man diese Wärmeeinheiten in gewöhnliche Wärmeeinheiten (nach Despretz) verwandeln, so darf man sie nur mit 230 multipliciren, was jedoch für den vorliegenden Zweck nicht nöthig ist.

	Auf 1 Vol. Holz kommen Gewichtstheile	1 Gewichtsth. Holz reducirt Blei	1 Volumen Holz reducirt Blei
Eiche	720	14,05	10116,00
Esche	686	14,96	10144,56
Ulme	647	14,50	9381,50
Ahorn	646	14,16	9147,36
Birke	637	14,08	8970,16
Buche	607	14,00	8498,00
Weide	499	13,10	6536,90
Pappel	492	13,04	6415,68
Tanne	481	13,86	6666,66
Kiefer	470	13,27	6336,90
Fichte	429	13,88	5954,52
Linde	389	14,48	5532,72

Aus den Zahlen der letzten Spalte lässt sich jetzt für jede zwei Holzsorten das Wirkungsverhältniss nach dem Volumen berechnen.

Will man z. B. wissen, wie viele Klaftern Fichtenholz dazu gehören, um 100 Klaftern Buchenholz *von derselben Trockenheit und derselben Dichtigkeit des Einschlages* zu ersetzen, so wird es heissen:

$$595452 : 100 = 849800 : x$$

und es ergiebt sich also daraus, dass

142,7 Klaftern Fichtenholz =
100 — Buchenholz

sind.

Ueberall ist jedoch ungeflösstes Holz verstanden. Beim geflössten scheint sich das Verhältniss zum Nachtheile der weichen Sorten zu ändern, denen durch das Wasser mehr Harz entzogen wird.

Präter propter würden nach obiger Tabelle

100 Klaftern Fichtenholz

gleich zu setzen sein:

ziemlich 59 Klaftern Eichen- oder Eschenholz,
63½ — Ulmenholz,
65 — Ahornholz,
66½ — Birkenholz,
70 — Buchenholz,
91 — Weidenholz,
92 — Pappelholz,

89 Klaftern Tannenholz,
94 — Kiefernholz und
107 — Lindenholz.

Ferner würden

100 Klaftern Tannenholz

entsprechen:

reichlich 65½ Klaftern Eichenholz,
ziemlich 65½ — Eschenholz,
71 — Ulmenholz
ziemlich 73 — Ahornholz,
reichlich 74 — Birkenholz,
ziemlich 79 — Buchenholz,
ziemlich 102 — Weidenholz,
reichlich 103 — Pappelholz,
105 — Kiefernholz,
ziemlich 112 — Fichtenholz und
120½ — Lindenholz.

Desgleichen würden

100 Klaftern Birkenholz

vertreten:

88 Klaftern Eichen- oder Eschenholz,
ziemlich 95½ — Ulmenholz,
ziemlich 96 — Ahornholz,
105½ — Buchenholz,
138 — Weidenholz,
reichlich 139 — Pappelholz,
134 — Tannenholz,
141½ — Kiefernholz,
150½ — Fichtenholz und
160 — Lindenholz.

Endlich würden durchschnittlich

100 Klaftern Nadelholz = 64,7 Klaftern hartem Laubholz, oder
100 Klaftern hartes Laubholz = 154,4 Klaftern Nadelholz

sein.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn die zu vergleichenden Hölzer von sehr verschiedenen Nässgehalten sind, oder das eine Holz dichter, das andere lockerer eingeschlagen war, dann sich ganz andere Verhältnisse herausstellen.

II.

Holzkohle.

Zur Ermittelung der relativen Heizkraft der verschiedenen Holzkohlen wurde von jedem der vorhin genannten Hölzer eine Partie verkohlt. Diese Arbeit führte jedoch — wie sich später

zeigen wird — nicht zum Ziele, gab aber dafür zu Betrachtungen über das ungleiche procentische Kohlenausbringen bei gleichen Holzsorten Veranlassung.

Es ist schon vorhin bemerkt worden, dass alles Holz, wenn es völlig seines freien Wassers beraubt ist, ziemlich gleiche und zwar circa 52 Gewichtsprocente Kohlenstoff enthält, und dass diese Gleichförmigkeit nur etwas durch das verschiedene Verhältniss der in den Holzgefässen befindlichen Saftsubstanz gestört wird.

Hieraus lässt sich folgern, dass 100 Gewichtsth. Kohlholz, mit dem gewöhnlichen durchschnittlichen Wassergehalte an 25 p. C., gegen 39 — 40 Gewichtsth. Kohle geben sollten und dass dieses Kohlenausbringen in dem Maasse zunehmen muss, in welchem der Wassergehalt des Holzes geringer ist.

So bedeutend ist aber das Kohlenausbringen nie. Es ist kein Beispiel vorhanden, wo es im Grossen mehr als 30 Gewichtsth. betragen hätte, gewöhnlich beträgt es nur gegen 25 und zuweilen bleibt es sogar noch weit unter 20.

Bei der Meilerverkohlung liegt die Ursache davon zum Theil mit darin, dass man die nöthige Hitze erst dadurch hervorbringt, indem man einen Theil des in Rechnung kommenden Holzes total verbrennen lässt; aber auch da, wo dieser Umstand nicht stattfindet, bleibt das Kohlenausbringen nach Gewichten immer bedeutend gegen den wahren Kohlengehalt des Holzes zurück, weil es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, Sauerstoff und Wasserstoff abzuscheiden, ohne zugleich einen Theil des Kohlenstoffes in Verbindung mit beiden fortzuführen. Wäre jene Möglichkeit vorhanden und fände kein theilweises Einäschern statt, so würde man beim Verkohlen des Holzes neben der Kohle nur Wasser erzeugen. Man erzeugt aber zugleich Holzessig, Theer und kohlehaltige Gasarten und bringt natürlich um so weniger an Kohle aus, je mehr sich von genannten Nebenproducten bildet.

Dieses Mehr oder Weniger ist jedoch von der Handhabung des Verkohlungsprocesses abhängig, und die höchste Kohlenproduction ist nur dann zu erlangen, wenn die Verkohlung langsam, bei dem niedrigsten Grade der Temperatur beginnt und fortsetzt, wogegen das Kohlenausbringen in dem Maasse

fällt, in welchem das Holz schneller erhitzt und starker Hitze und Luftströmung ausgesetzt wird.

Es fragte sich nun, ob bei ungefähr gleichem Wassergehalte des Holzes, bei gleicher Feuerstimmung und überhaupt bei ganz gleicher Verkohlungsmanipulation ein Unterschied im Gewichtsausbringen noch vorkommen kann, je nachdem man die eine oder die andere Holzsorte der Verkohlung unterwirft.

Bestimmung des relativen Kohlenausbringens nach Gewichtsprocenten.

Verkohlungsverfahren. — Von jeder Holzsorte wurde ein genau gewogener Würfel von 1 Cubikzoll Inhalt in einen sogenannten Goldtiegel gebracht und der Zwischenraum dicht mit Sägespänen ausgefüttert. Jeder Tiegel erhielt einen Deckel, welcher zwar aufgeklebt wurde, doch so, dass noch einzelne Stellen unverschmiert blieben, an denen die Gase entweichen konnten. Die Verkohlung aller Proben geschah ganz gleichzeitig in einem geräumigen Windofen, den wir nach und nach bis zur Tiegelhöhe mit glühenden Kohlen anfüllten, und wurde unterbrochen, als zwischen Gefässen und Deckeln keine Flammen mehr hervorbrannten.

Es waren also bei dem Versuche

a) fast gleicher Wassergehalt der zu vergleichenden Hölzer,

b) ganz gleiches Volumen,

c) gleiche Ausfüllung der Zwischenräume,

d) gleiche Verkohlungsgefässe, sowohl nach Grösse und Gestalt als auch Stärke der Wände,

e) gleiche Temperatur und gleiches Steigen derselben, so wie

f) gleiche Zeitdauer

beobachtet worden.

Die ausgebrachten Kohlenwürfel wurden sogleich nach dem Erkalten und Oeffnen der Tiegel von anhängenden verkohlten Sägespänen gereinigt und ohne Verzug gewogen, damit sie nicht erst Wasser aus der Atmosphäre anzogen. Die Resultate mussten also ziemlich zuverlässig sein.

Dass sie nun das waren, dass aber auch zwischen den verschiedenen Sorten ein Unterschied im Kohlenausbringen obwaltete, ging zunächst aus folgenden 4 Proben hervor.

Es waren nämlich sowohl von der Fichte als auch von der Birke Doppelproben a und b eingesetzt worden und es gab:

von der *Fichte*

die Probe a) 20,6 Gewichtsprocente Kohle,
die Probe b) 20,5 — —

von der *Birke*

die Probe a) 17,6 Gewichtsprocente Kohle,
die Probe b) 17,7 — —

Die Proben von jeder einzelnen Sorte stimmten also fast genau zusammen, das Ausbringen aus der Fichte war aber bedeutend grösser als das aus der Birke.

Die Resultate sämmtlicher Proben waren:

Eichenholz	gab	22,8	Gew. p. C.	Kohle,
Eschenholz	—	19,4	—	—
Ahornholz	—	19,8	—	—
Buchenholz	—	17,8	—	—
Birkenholz	—	17,6	—	—
(2te Probe)	—	17,7	—	—
Ulmenholz	—	—	—	—
Pappelholz	—	14,7	—	—
Lindenholz	—	16,2	—	—
Weidenholz	—	15,0	—	—
Tannenholz	—	20,1	—	—
Fichtenholz	—	20,6	—	—
(2te Probe)	—	20,5	—	—
Fichtenholz (noch grün)	—	18,4	—	—
Fichtenholz (bis zur angehenden Bräune gedörrt)	—	21,4	—	—
Kiefernholz	—	—	—	—

Die Ulmen- und Kiefernkohle wurden nicht ausgewogen, da dieselben Verlust erlitten hatten.

Die Eiche lieferte also die meisten, die Pappel die wenigsten Gewichtsprocente Kohle. An die Eiche schlossen sich zunächst Fichte und Tanne an, der Pappel gingen Weide und Linde voraus und im Mittel blieben Ahorn, Esche, Birke und Buche. Bei der Wiederholung der Versuche waren die Resultate in der Hauptsache dieselben, wenn auch in den Zahlenverhältnissen einige kleine Abweichungen vorkamen.

Die Eiche stand abermals oben an und die Pappel hatte

wieder die wenigste Kohle gegeben. Auf die Eiche folgten Fichte und Esche, der Pappel näherten sich am meisten Weide und Linde und mitten inne standen Tanne, Ahorn, Buche, Birke, Kiefer und Ulme.

Scopoli und Hjelm erhielten ebenfalls aus der Eiche die meisten Kohlen und bei Mushet übertraf nur die Kastanie hinsichtlich des Kohlenausbringens die Eiche.

Desgleichen fanden Hjelm, Scopoli und Mushet, dass Tannenholz mehr Kohle als Birke liefere.

Aus dem Allen geht nun hervor, dass, wenn auch der Kohlenstoffgehalt in sämmtlichen Hölzern ungefähr ein und derselbe ist,

1) dennoch das Kohlenausbringen bei genau gleichen Verkohlungsumständen und gleichem Wassergehalte nicht bei allen Holzsorten egal gross ist;

2) dass unter den 12 Hölzern, von welchen hier die Rede war, Eiche die meiste und Pappel die wenigste Kohle giebt;

3) dass sich die weichen Nadelhölzer im Kohlenausbringen mehr der Eiche, dagegen die Birke und Buche mehr den weichen Laubhölzern nähern und

4) dass das verschiedene Kohlenausbringen nicht überall mit der verschiedenen Heizkraft der Hölzer in geradem Verhältnisse steht.

Die für die Versuche bestimmte Zeit erlaubte nicht, diesen für die Technik nicht gleichgültigen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Wirkungsverhältniss der verschiedenen Kohlensorten.

A) Nach dem Gewichte.

Der besondern Bestimmung des Wirkungsverhältnisses zwischen 1 Pfd. Eichenkohle, 1 Pfd. Eschenkohle, 1 Pfd. Ahornkohle etc. schien es eigentlich kaum zu bedürfen. Kohle ist Kohle, und wenn ja Unterschiede stattfinden, so liess sich annehmen, dass sie bei luft- und wasserlosen Materialien nur in den kleinen nicht constanten Differenzen der Aschengehalte begründet sind.

Demungeachtet ist die Bestimmung erfolgt, und zwar stets mit frisch bereiteter Kohle.

Der Kohlenstoffgehalt wurde durch Abzug der Aschenprocente gefunden, der kleine Rückhalt von Gasarten aber, wel-

cher sich in jeder Kohle befindet, übergangen, die Heizkraft der Gewichtseinheit des reinen Kohlenstoffes dagegen durch die Zahl 34 ausgedrückt, welches die Bleimenge ist, welche durch 1 Kohlenstoff reducirt wird.

	100 Gew. Th. Kohle enthielten:		Heizkraft von einem Gew. Th. Kohle.	Farbe der Asche.
	Kohlenst.	Asche.		
Eichenkohle	99,25	0,75	33,74	dunkelbraun.
Eschenkohle	97,73	2,27	33,23	grünlich-weiss.
Ahornkohle	97,73	2,27	33,23	grünlich-weiss.
Buchenkohle	98,75	1,25	33,57	
Birkenkohle	99,20	0,80	33,71	grünlich-grau.
Ulmenkohle	97,83	2,17	33,26	bläulich-weiss.
Pappelkohle	98,70	1,30	33,56	grünlich-grau.
Lindenkohle	96,45	3,55	32,79	bräunlich-weiss.
Weidenkohle	98,50	1,50	33,49	
Tannenkohle	98,56	1,44	33,51	dunkelbraun.
Fichtenkohle	98,62	1,38	33,53	dunkelgrau.
Kiefernkohle	98,89	1,11	33,62	dunkelgrau.
			33,43	Durchschnitt.

Vergleicht man die hier für 1 Gew. Th. Kohle berechneten Heizkräfte mit der früheren Bestimmung der Heizkräfte von 1 Gew. Th. Holz, so ergiebt sich

1) dass zwischen den Heizkräften der einzelnen Kohlensorten nicht ganz dasselbe Verhältniss stattfindet, welches zwischen den Heizkräften der einzelnen rohen Hölzer obwaltete, weil bei ersteren der Einfluss der Saftsubstanz wegfällt; dass aber

2) die Heizkraft der harten Kohlen, bei gleichem absoluten Gewichte, im Durchschnitte etwas geringer als die der weichen — mit Ausnahme der Lindenkohle — ist; ein Umstand, der doch nicht so ganz zufällig sein kann, da dieselbe Beobachtung auch schon von Anderen gemacht wurde (*s. Karsten's System der Metallurgie, 3. Th., S. 46*).

Endlich ergiebt sich:

3) dass 1 Pfd. Kohle durchschnittlich 2,43mal mehr leistet als 1 Pfd. ganz lufttrockenes Holz mit circa 9 p. C. Wassergehalt.

Mit der letzten Wahrnehmung stimmen die Angaben in Prechtl's *Encyklopädie* zusammen.

Nach diesen sollen erwärmen:

a) 1 Pfd. völlig trockenes Holz	35 Pfd. Wasser	}	von 0°	
b) 1 — gewöhnlich trockenes Holz	26 — —		auf 80°.	
c) 1 — Holzkohle —	— 73 — —			

Es verhält sich also:

$$a : c = 1 : 2{,}08$$
$$b : c = 1 : 2{,}80$$

und der Durchschnitt von $\frac{a}{b} : c = 1 : 2{,}44$.

B) Nach dem Volumen.

Weit wichtiger ist es, das Wirkungsverhältniss zwischen 1 Vol. Eichen-, Eschen-, Ahornkohle u. s. w. zu wissen, da man die Kohlen nicht nach Pfunden, sondern nach Wagen, Körben, Kübeln etc. kauft und berechnet. Allein die Ausmittelung desselben hat Schwierigkeiten und diese Schwierigkeiten liegen in der Festsetzung der relativen Volumengewichte, so lange die letzteren nicht aus den specifischen Gewichten gefunden werden. Zur Bestimmung der letzteren fehlte es jedoch für diessmal an Gelegenheit.

Weil der zerbrechlichen Kohle sich nicht solche Gestalten geben lassen, die eine leichte und mathematisch genaue Berechnung des Cubik-Inhaltes zulassen, so wurde auf folgende Weise verfahren.

Die frisch bereitete Kohle wurde gepulvert und alle Proben durch ein und dasselbe Sieb geschlagen, wodurch Kohlenpulver von fast gleicher Klärе entstanden. Mit jedem Pulver wurde ein Gefäss angefüllt, welches genau 1 Cubikzoll enthielt, bei jeder Füllung eine gewisse Kraft zum Zusammenmendrücken angewendet, damit nicht die eine Kohle lockerer als die andere in das Gefäss kam, und endlich davon das absolute Gewicht untersucht.

Diese Methode gab nur dann annähernd richtige Verhältnisse, wenn harte mit harten, weiche mit weichen Kohlensorten verglichen werden sollten, obgleich die Unterschiede fast immer etwas grösser ausfielen als sie wirklich sein konnten, dagegen taugte sie gar nicht für die Vergleichung harter mit weichen Kohlen, denn in diesem Falle duplirte sich die Differenz. 100 Maass Fichtenkohle würden z. B. hiernach nur 31 Maass Buchenkohle gleich sein, was offenbar falsch ist.

Ein anderer eingeschlagener Weg war folgender:

Ein Gefäss, welches 8 Cubikzoll enthielt, wurde mit feinem Kornblei gefüllt, letzteres gewogen und wieder herausgenommen. Dann wurde von jeder Kohle ein Stück von beliebiger Gestalt gewogen, in dasselbe Gefäss gelegt, mit Kornblei der übrige Raum ausgefüttert und nun das Gewicht dieses Ausfütterungsbleies bestimmt. Aus der Differenz zwischen dem ersten und zweiten Bleigewichte wurde nun der cubische Inhalt des gewogenen Kohlenstückes gefunden und hieraus weiter das absolute Gewicht eines Cubikzolles Kohle berechnet.

Aller Sorgfalt ungeachtet waren aber doch die Resultate unzuverlässig, was sich durch Controlproben ergab, die nie zusammenstimmten, weil das Blei bei jeder Probe mit etwas anderer Dichtigkeit in das Gefäss kam.

Dasselbe geschah auch, als, statt des Bleies, eine leichtere Ausfüllungsmasse, sehr feiner Sand, angewendet wurde.

Die Differenzen blieben noch immer von der Art, dass auch von diesem Verfahren abgestanden werden musste.

Es kam nun in Frage, ob man das Wirkungsverhältniss zwischen den Kohlensorten nicht ungefähr eben so annehmen könne wie das Wirkungsverhältniss zwischen den rohen Holzsorten, und zwar so, wie sich das letztere durch die erste Berechnung ergiebt, in welcher auf den Einfluss der Saftsubstanz keine Rücksicht genommen worden ist.

Allein auch diese Annahme würde zu vielen Unrichtigkeiten führen, weil nicht eine Kohlensorte bei ihrer Entstehung sich in demselben Grade zusammenzieht wie die andere, also die specifischen Gewichte der Kohlen theilweise andere Verhältnisse zeigen wie die spec. Gewichte der rohen Hölzer, aus denen sie dargestellt wurden.

Die genaue Bestimmung der Wirkungsverhältnisse der verschiedenen Kohlensorten nach dem Volumen ist also noch rückständig; indessen will ich versuchen, mit Hülfe einiger von Hassenfratz gefundenen spec. Gewichte und einiger sonstigen Erfahrungen diese Verhältnisse, so weit es gehen will, wenigstens *approximativ* anzugeben.

Eichenkohle und Buchenkohle.

Wenn sich die Eichenkohle zu den übrigen Kohlen eben so verhielte wie das Eichenholz zu den übrigen Holzsorten, so

müsste sie unter den genannten 12 Species die wirksamste sein. Dieses ist sie aber in der Wirklichkeit nicht. — Man hat mehrfach im Grossen wahrgenommen, dass sie, dem Volumen nach, weniger leistet als z. B. die Buchenkohle, und damit stimmen auch die von uns gefundenen absoluten Gewichte von 1 Cubikzoll Kohlenpulver und die von Hassenfratz bestimmten spec. Gew. beider Kohlen zusammen.

Nach unseren Untersuchungen verhält sich das absolute Gewicht eines Volumens Eichenkohle zu dem von Buchenkohle wie 100 : 125,6; nach Hassenfratz dagegen, welcher das spec. Gew. der Eichenkohle 0,155 und das der Buchenkohle 0,187 fand, war das Verhältniss wie 100 : 120,6.

So lange nicht gründlichere Beobachtungen ein Anderes lehren, wird man also — wenn die kleinen Differenzen in der auf's Pfd. Kohle berechneten Heizkraft ignorirt werden — annehmen können, dass

100 Vol. Eichenkohle = 82,9 (83) Vol. Buchenkohle sind.

Uebrigens haben die Eichenkohlen noch das Ueble, dass sie, in's Feuer gebracht, gern in kleine Stücke zerplatzen und sehr leicht verlöschen, wenn man sie nicht ununterbrochen einem starken Luftstrome aussetzt. Sie müssen in sehr heftige Hitze kommen, um weissglühend zu werden und sich glühend zu erhalten, was bei den im Feuer sehr dauerhaften Buchenkohlen weit weniger der Fall ist.

Eschenkohle.

Von ganz vorzüglicher Stärke scheint die Eschenkohle zu sein. Hassenfratz fand ihr spec. Gew. zu 0,200, woraus hervorgehen würde, dass 100 Maasstheile Eschenkohle so viel als 129 Maasstheile Eichenkohle leisten.

Genau dasselbe Verhältniss erhielten wir durch die Vergleichung der absoluten Gewichte eines Cubikzolles Pulver.

Es ist also vor der Hand anzunehmen, dass

100 Vol. Eschenkohle = 129 Vol. Eichenkohle und
106,9 — Buchenkohle

sind.

Ahornkohle.

Die Ahornkohle soll nach Hassenfratz 0,164 spec. Gew. besitzen.

Das sich hieraus berechnende Wirkungsverhältniss zur Eichen-, Buchen- und Eschenkohle war ebenfalls dem von uns durch die Pulvergewichte ermittelten sehr nahe.

Es würden demnach in der Wirkung

100 Vol. Ahornkohle = 105,8 Vol. Eichenkohle,
= 87,1 — Buchenkohle,
= 82,0 — Eschenkohle

sein.

Buchenkohle.

Das spec. Gewicht der Buchenkohle ist schon vorhin angegeben worden. Diese Kohlen sind bei den Schmelzhütten sehr angesehen, da sie starke und anhaltende Hitze hervorbringen.

Ihr Wirkungsverhältniss würde sich folgendermaassen berechnen:

100 Vol. Buchenkohle = 120,6 Vol. Eichenkohle,
= 93,5 — Eschenkohle,
= 114,0 — Ahornkohle.

Birkenkohle.

Die Birkenkohle ist ebenfalls eine ganz vorzügliche Kohle. Hassenfratz giebt ihr spec. Gew. zu 0,203 an, und sie scheint demnach an Kraft die Eschenkohle noch übertreffen zu müssen.

Unter Zugrundelegung der Hassenfratz'schen Gewichtsangaben wären:

100 Vol. Birkenkohle = 130,9 Vol. Eichenkohle,
= 101,5 — Eschenkohle,
= 123,7 — Ahornkohle,
= 108,5 — Buchenkohle.

Diese Verhältnisse stimmen freilich nicht genau mit anderen Annahmen zusammen. Auf mehreren Hütten, z. B. auf allen schwedischen, setzt man die Buchenkohle höher als die Birkenkohle. Auch uns erschien Buchenkohle und Eschenkohle schwerer, also wirksamer.

Ulmenkohle.

Die Ulmenkohle fand Hassenfratz von 180 spec. Gew., was sie der Buchenkohle sehr nahe bringt. Es würden dem zufolge sein:

100 Vol. Ulmenkohle = 116,1 Vol. Eichenkohle,
= 90,0 — Eschenkohle,
= 109,7 — Ahornkohle,
= 96,2 — Buchenkohle,
= 88,6 — Birkenkohle.

Hier bricht nun der Faden ab, da von den weichen Kohlensorten zum Theil die spec. Gewichte ganz fehlen, zum Theil unrichtig bestimmt scheinen, wie z. B. bei der Tannenkohle, welche 0,176 wiegen soll, also mehr als Ahornkohle, was doch sehr zu bezweifeln ist.

Erlen- und Lindenkohle.

Einige spec. Gewichte verdienen jedoch Vertrauen, wie das der Erlenkohle, welches 0,134, und das der Lindenkohle, welches 0,106 sein soll.

Hiernach würden in der Wirkung sein:

100 Vol. Erlenkohle = 86,4 Vol. Eichenkohle,
= 67,0 — Eschenkohle,
= 80,5 — Ahornkohle,
= 71,6 — Buchenkohle,
= 66,0 — Birkenkohle,
= 74,4 — Ulmenkohle,
= 126,4 — Lindenkohle; und

100 Vol. Lindenkohle = 68,4 — Eichenkohle,
= 53,0 — Eschenkohle,
= 64,6 — Ahornkohle,
= 56,6 — Buchenkohle,
= 52,2 — Birkenkohle,
= 58,8 — Ulmenkohle,
= 79,1 — Erlenkohle.

Wirklich gilt auch die Erlenkohle bei den Hüttenleuten immer als eine gute weiche Kohle, wogegen die Lindenkohle als sehr schwach bekannt ist und nur ungern angewendet wird. Sie findet mehr ihre Stelle bei der Schiesspulverfabrication.

Weiden- und Pappelkohle.

Die Weidenkohle und die Pappelkohle scheinen so ziemlich in eine Parallele mit Lindenkohle gestellt werden zu müssen. Nach einigen Beobachtungen sind sie etwas kräftiger als diese, nach anderen noch schwächer.

Kohlen von Nadelhölzern.

Unter den Kohlen von Nadelhölzern sind, wie die Erfahrung giebt, die Kohlen von der Fichte am schwächsten, dagegen die vom Lerchenbaume (*Pinus larix*) am besten.

Nach den Lerchenkohlen folgen die Kiefernkohlen, dann die Tannenkohlen und zuletzt die Fichtenkohlen.

Zur näheren Constatirung ihrer Wirkungsverhältnisse kann das Wirkungsverhältniss zwischen

Tannenkohle und Buchenkohle

das Anhalten geben.

Auf den Goslar'schen Hüttenwerken hat man nämlich von alten Zeiten her beobachtet, dass beim Kupfer- und Bleierzschmelzen

100 Vol. Tannenkohle = 81 Vol. Buchenkohle

sind. Diese Angabe verdient deshalb Vertrauen, weil sie sich an mehreren Orten bestätigt hat.

Fichtenkohle und Tannenkohle.

a) Verhalten sich diese Kohlen wie ihre resp. Holzarten (s. erste Berechnung), so würden

100 Vol. Fichtenkohle = 89,6 Vol. Tannenkohle, oder

b) wenn sie sich wie die Volumengewichte des Pulvers verhalten:

100 Vol. Fichtenkohle = 78 Vol. Tannenkohle,

und endlich

c) wenn das Verhältniss wie das der Luftmengen ist, welche nach af Uhr zur Verbrennung gleicher Maasstheile nöthig sind,

100 Vol. Fichtenkohle = 65,3 Vol. Tannenkohle

sein.

Das wahre Verhältniss scheint jedoch zwischen a und b zu liegen. Ganz wie a ist es deshalb nicht, weil das Tannenholz sich beim Verkohlen stärker zusammenzieht als das Fichtenholz. Nimmt man das Mittel von a und b, so würden

100 Vol. Fichtenkohle = 84 Vol. Tannenkohle

sein.

Hält man einstweilen dieses letztere Verhältniss fest und setzt man es mit dem obigen zwischen Tannenkohle und Buchenkohle in Verbindung, so würden — unter Weglassung und nach Befinden Ausgleichung der Brüche — geachtet werden müssen:

100 Vol. Fichtenkohle = 82 Vol. Eichenkohle,
= 64 — Eschenkohle,
= 80 — Ahornkohle,
= 68 — Buchenkohle,
= 63 — Birkenkohle,
= 71 — Ulmenkohle,
= 95 — Erlenkohle,
= 84 — Tannenkohle,
= 120 — Linden, Pappel, Weiden } kohlen.

Diese Vergleichung, wenn sie auch nichts weniger als mathematische Genauigkeit besitzt, macht doch auf den oft verkannten Werth der Tannenkohlen aufmerksam, welcher im gemeinen Leben zu wenig berücksichtigt wird.

Tannen- und Fichtenkohlen werden in der Regel so ziemlich in eine Kategorie geworfen, und doch ist die erstere — dem Volumen nach — bedeutend besser. Sie steht nahe bei der Eichenkohle, ohne deren Mängel zu besitzen, und muss dem Hüttenmanne deshalb sogar werthvoller als diese sein.

Tannenkohle und Kiefernkohle.

a) Wenn die Kohlengewichte sich verhalten wie die Holzgewichte, so sind

100 Vol. Tannenkohle = 102,3 Vol. Kiefernkohle.

b) Durch das Wiegen gleicher Maasse Kohlenpulvers wurde gefunden, dass

100 Vol. Tannenkohle = 81 Vol. Kiefernkohle

seien.

c) Beim Kupfergaarmachen in Sangerhausen verhielten sich

100 Vol. Tannenkohle = 79 Vol. Kiefernkohle.

Hierbei war in Sangerhausen sowohl unter der ersten wie unter der anderen Kohle etwas Lösche einbegriffen, auch die Tannenkohle nicht ganz frei von anderen weichen Kohlen.

Die letzte im Grossen gewonnene Erfahrung kommt also dem Verhältnisse b sehr nahe. Gleichwohl ist der Unterschied, der sich dabei zwischen Tannen- und Kiefernkohle herausstellt, so bedeutend, dass er unglaublich erscheint und es gewagt sein möchte, weitere Berechnungen darauf zu basiren.

Jedenfalls bildet die Kiefernkohle hinsichtlich ihrer Stärke den Uebergang aus den weichen in die harten Kohlen. Da sie

die Vortheile beider in sich vereinigt, so ist sie vorzüglich gern gesehen und überall anwendbar.

Lerchenkohlen und andere Kohlen.

Eine genaue Vergleichung der Lerchenkohlen mit anderen Kohlen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit fehlt noch gänzlich.

Harte Laubholzkohlen und weiche Nadelholzkohlen.

Nach Vorhergehendem sollten durchschnittlich 100 Vol. gemengte Tannen- und Fichtenkohlen durch 77 Vol. gemengte harte Kohlen ersetzt werden, wenn man zu den harten Kohlen die von der Erle *nicht* mit rechnet.

Will man dieses mit den Erfahrungen im Grossen vergleichen, so bieten sich dazu zwei mit einander auffallend zusammenstimmende Beispiele dar; denn sowohl in Leimbach bei Mansfeld als auch auf der Burgörner Hütte bei Rothenburg verhielten sich

100 Vol. gemengte Fichten- und Kiefernkohlen wie
80 gemengte Buchen- und Eichenkohlen.

Es geht hieraus hervor,

1) dass durch die Kiefernkohlen allerdings die Wirkung der weichen Kohlen vermehrt wird, dass aber auch

2) die vorhin berechneten Wirkungsverhältnisse der Wahrheit sehr nahe liegen müssen.

Schlussbemerkungen.

Bei allen diesen Berechnungen ist vorausgesetzt worden, dass die spec. Gewichte von Kohlen abgenommen wurden, welche man durchaus unter gleichen Verhältnissen erzeugt hatte und welche gleiche Trockenheitsgrade besassen, da ausserdem nicht unbedeutende Berichtigungen nöthig sein würden. Ob dieses aber wirklich geschah, muss dahin gestellt bleiben.

Es wird daher nöthig werden, sämmtliche Bestimmungen der spec. Gewichte zu wiederholen, und ich behalte mir vor, diese Revision nächstens vorzunehmen.

Ferner können die angegebenen Verhältnisse sich nur auf solche Fälle beziehen, wo eben so gut harte wie weiche Kohlen anwendbar sind, und wo für jede der angewendeten Sorten zugleich die richtige Quantität atmosphärischer Luft zuge-

führt wird, welche jedesmal mit der Dichtigkeit der Kohle steigen muss, wenn die Verbrennung der letzteren vollständig erfolgen und der erwartete stärkere Effect wirklich eintreten soll.

Wenn zur Verbrennung eines Maasses Lindenkohle 100 Gew. Th. Luft erforderlich sind, so würde, in sofern hier einzig und allein der Kohlenstoffgehalt im Volumen Kohle das Anhalten geben könnte,

1 Vol. Fichtenkohle	circa	120	Gew.	Th.	Luft,
Erlenkohle	—	126	—	—	
Tannenkohle	—	143	—	—	
Eichenkohle	—	146	—	—	
Ahornkohle	—	150	—	—	
Ulmenkohle	—	169	—	—	
Buchenkohle	—	177	—	—	
Eschenkohle	—	187	—	—	und
Birkenkohle	—	190	—	—	

verlangen.

Dieses sind jedoch blos ungefähre Verhältnisse, die sich nicht nur mit der künftigen Berichtigung der relativen Wirksamkeit der Kohlensorten, sondern auch sonst noch abändern werden. Sie können zum Theil richtig sein, zum Theil widerspricht ihnen die Erfahrung, welche z. B. für eichene Kohlen weit stärkere Luftströme als für Tannenkohle vorschreibt.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei dichten Kohlen immer mehr Luft unzersetzt bleibt als bei lockeren, weil der Gebläsestrom weniger in die Kohlenmasse eindringen kann, und dass folglich bei Regulirung des Windes hierauf zu rechnen und das Nöthige zuzugeben ist; ferner, dass, je mehr die Kohle Dichtigkeit besitzt, sie sich um so schwerer entzündet, um so langsamer verbrennt, dafür aber, wenn sie einmal zum lebhaften Brennen gebracht ist, um so intensivere Hitze entwickelt.

Soll daher der Niedergang der Erzgichten und also das Schmelzen bei dem Umtausche weicher Kohlen gegen harte nicht gegen vorher aufgehalten werden, so muss man die Verbrennung der Kohlen noch durch mehr und stärker gepressten Wind, als nach Vorigem nöthig sein würde, zu beschleunigen suchen.

Hr. af Ubr, welcher darüber Beobachtungen anstellte, fand, dass, wenn die Luftquantität für 1 Vol. Fichtenkohle

= 1689,3 (oder = 100)

ist, sie bei

1 Vol. Tannenkohle = 2584,11 (= 153) und bei
1 — Birkenkohle = 3441,3 (= 204)

sein sollte.

In diesen Umständen liegt aber auch der Grund, warum für gewisse Gebrauche weiche Kohlen auch nach Maasstheilen entschiedenen Vorzug vor harten haben können.

Weiche Kohlen

wendet man z. B. am liebsten an:

1) beim Abwärmen der Oefen, da sie die Wärme schneller verbreiten;

2) bei der Reduction der Glätte, welche geringe Hitze erfordert und nur schwaches Gebläse verträgt;

3) bei gutflüssigen, aber specifisch leichten Erzbeschickungen, vorzüglich mit leicht zerstörbaren Metallgehalten, deren schnellen Niedergang im Ofen man wünscht;

4) bei sehr staubigen Erzen, von denen durch heftige Windströme zu viel verblasen wird;

5) beim Verschmelzen der Zinnerze in kleinen Schächten. Will man hier die volle Wirkung der harten Kohlen durch eine angemessene Verstärkung des Gebläses erzielen, so verliert man Zinn durch Verbrennung und durch mechanisches Fortreissen der feinen Erztheile; verstärkt man aber den Wind nicht, so bleiben die Kohlen kalt, zum Theil unzerstört und die Schmelzung geht nur langsam von Statten;

6) beim Kupfergaaren, für welches die kiefernen Kohlen immer als die besten befunden wurden, da sie bei vieler Heizkraft ruhig brennen und nicht zu schwer auf dem Kupfer aufliegen. Harte Kohlen taugen hier nichts, am wenigsten die eichenen. Sie verzögern das Einschmelzen, weil sie, ehe sie noch ordentlich glühend sind, in kleine Stücke zerspringen, welche vom Winde weggefegt werden. Dieser trifft nun das noch nicht flüssig gewordene Kupfer und erkaltet es auf's Neue. — Schon mehrfach sind Fälle vorgekommen, wo man mit harten und vorzüglich eichenen Kohlen, selbst bei dem grössten Kohlenaufgange, das Gaaren gar nicht zum Ende brachte, weil man die viele sich über dem Kupfer bildende Schlacke nicht wegnehmen durfte, wenn das Metall nicht vollends ganz erstarren sollte;

7) beim Eisenfrischen, wo harte Kohle zwar anwendbar, weiche aber vorzuziehen ist. Die erstere bringt einen roheren Gang hervor, weil die Hitze grösser und in Folge davon das Eisen flüssiger und die Schlacke kieselreicher wird, also an frischender Eigenschaft verliert. Man muss daher auch bei harten Kohlen den Feuerbau etwas flacher und den Wind weniger stechend machen. Zuweilen kann bei harten Kohlen, wie beim Gaarmachen, auch ein Kaltblasen eintreten, wenn sie sich schwer entzünden und vor dem Glühen zerspringen.

Eine Hauptregel beim Eisenfrischen ist, keine sandigen Kohlen anzuwenden, welche den Gang sehr roh und das Eisen gern schiefrig machen;

8) beim Silberfeinbrennen vor dem Gebläse, wo bei harten Kohlen der stärker nöthig werdende Wind Silberverluste herbeiführen kann.

Harte Kohlen

sind überall anzuwenden, wo starke Hitze und starke Gebläseströme unschädlich sind, und für diese Fälle finden dann die im Vorhergegangenen angegebenen Wirkungsverhältnisse, in soweit solche richtig sind, ihre Gültigkeit.

Sie zeigen sich vorzüglich vortheilhaft beim Hohofenprocesse und überhaupt bei solchen Schmelzarbeiten, wo man die Erzsätze eher im Ofen aufzuhalten als schnell durchzujagen sucht und wo nur durch eine dauernde und starke Hitze die Verschlackung der Nebenbestandtheile und das procentische Metallausbringen möglichst vollständig geschehen kann.

Für sie sind höhere Oefen geeigneter als niedrige und stärkere Kohlensätze zweckmässiger als kleinere, mehr vereinzelte, weil sie am liebsten in grossen Massen verbrennen, in dünnen Schichten dagegen matter verglühen und theilweise wohl gar nur unvollkommen zerstört werden.

Die Schmelzproducte fallen in der Regel bei harten Kohlen dichter als bei weichen aus, da sie dem grösseren Drucke einer schwereren Beschickungs- und Kohlensäule ausgesetzt sind.

Schliesslich ist noch zu erinnern, dass die Kohlen um so mehr Schutz gegen Nässe bedürfen, je lockerer sie sind, da ihre Neigung, Wasser in sich aufzunehmen, mit der Lockerheit steigt.

XIII.

Ueber die Rectification des Alkohols.

Von

E. SOUBEIRAN.

(Journ. de Pharmacie, No. I, Januar 1839, p. 1.)

Die Schwierigkeit, sich beträchtliche Mengen von höchst rectificirtem Weingeiste zu verschaffen, und die Verluste, welche mit den üblichen Verfahrungsweisen verbunden sind, bestimmten mich, Untersuchungen über dieselben anzustellen. Ich erhielt befriedigende Resultate, durch welche die Wissenschaft etwas gewinnt. Denn, wenn man weiss, wie sehr einige Grade mehr oder weniger die auflösende Eigenschaft des Alkohols modificiren, so begreift man leicht, dass viele Untersuchungen nicht unternommen werden konnten oder ohne Resultat blieben wegen der Schwierigkeit, sich diese Flüssigkeit in einem Zustande starker Concentration leicht und in reichlicher Menge zu verschaffen.

Die Rectification des käuflichen Alkohols von $\frac{3}{6}$ oder 86° B. durch blosse Destillation ist das üblichste Verfahren in den Laboratorien der Pharmaceuten, wobei ich nur noch bemerken will, dass diess das einzige Verfahren ist, zu dem man seine Zuflucht nehmen kann, wenn es nothwendig ist, Alkohol zu erhalten, der seinen ursprünglichen *) angenehmen Geschmack besitzt. Pharmaceuten müssen sich desselben bei ihren Präparaten bedienen. Diese Eigenschaft ist bei dem rectificirten Weingeiste, welcher zu chemischen Operationen verwendet wird, nicht erforderlich.

Bekanntlich konnte Beaumé durch mehrere auf einander folgende Destillationen und dadurch, dass er die Producte verschiedenemale fractionirte, nicht Alkohol über 92,6 C. erhalten. Diesen nannte er höchst rectificirten Weingeist; daher die Nothwendigkeit, zu Zwischenmitteln seine Zuflucht zu nehmen.

Die zur Rectification des Alkohols bestimmten Körper müs-

*) Wirklich hat Planche in seinen Anmerkungen zur Pharmacopöe von Brugnatelli dargethan, dass Chlorcalcium den Geschmack des Alkohols nicht verändere, es gelingt aber nur in sofern als er rein ist. Dieser Bedingung wird man sich aber schwerlich unterwerfen wollen, wenn es sich darum handelt, Alkohol für die chemischen Laboratorien zu rectificiren.

sen, sollen sie dazu sich eignen, mit der Eigenschaft, eine ziemlich starke Verwandtschaft zum Wasser zu haben, auch die verbinden, keine Veränderung im Weingeiste zu erzeugen. Mit dem schwefelsauren Natron, das ich anfangs versuchte, ist es mir nicht gelungen. Ich stellte blos einen einzigen Versuch damit an, dessen Resultat nicht geeignet war, zur Anstellung anderweitiger Versuche zu ermuntern. 3 Litr. Weingeist von 82,5 C. wurden mit 500 Gr. zerfallenem schwefelsauren Natron zusammengebracht. Die Temperatur betrug + 9°. 24 Stunden nachher zeigte der Alkohol 83,7 C. Ich brachte das Gemenge in den Trockenofen, um die Wirkung zu erleichtern. Eine Temperatur von 35°, die 24 Stunden lang erhalten wurde, brachte den Alkohol nur auf 84,9 C. Ich destillirte alsdann den Alkohol langsam über dem Salze und erhielt ein Product von 87,1 C.

Das geschmolzene Chlorcalcium, dessen man sich in Frankreich häufig bedient, bringt den Alkohol leicht zu einem hohen Grade von Rectification. Man tadelt jedoch dabei, dass das Feuermaterial zu viel Unkosten mache, welches das Schmelzen einer beträchtlichen Menge dieses Chlorürs erfordert, und ausserdem bemerkt man, berechnet man die Menge des Products, sehr bald Verluste, welche aus der Anwendung dieses Salzes entstehen. Dieses Resultat ist nur zu bekannt und wird durch folgende Versuche völlig bestätigt.

Ich brachte 700 Gr. geschmolzenes Chlorcalcium in 7 Litr. Alkohol von 91 C. Nach Auflösen desselben destillirte ich langsam, indem ich die Operation so lange fortsetzte, als sie noch etwas darbot. Ich erhielt 6¼ Litr. Product von 95,2 C. Die 7 Litr. Alkohol von 91 C. enthielten 6,37 Litr. absoluten Alkohol. 6,25 Litr. von 95,2 C. enthalten davon 5,95 Litr. Der Verlust betrug daher 0,42 Litr.

Bei dem zweiten Versuche war der Verlust noch weit grösser, indem dabei eine grössere Menge Chlorcalcium angewendet wurde. Zu 5 Litr. Alkohol von 86 C. wurden 1,250 Gr. geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt. Nach 24 Stunden war die Destillation, die langsam geleitet und fortgesetzt wurde, bis nichts mehr überging, beendigt. Die fractionirten Producte zeigten 95,6 C., 95,6 C., 95,6 C., 95,6 C., 95,6 C., 95 C., 95 C., 94 C. Ihr Gemenge bildete 4 Litr. Alkohol von 95 C. Daher

fanden sich auf 4,30 Litr. absoluten Alkohol, welche in dem angewendeten Alkohol waren, 3,80 Litr. in dem Producte wieder. Es waren daher 0,50 Litr. in dem Chlorcalcium zurückgeblieben.

Das essigsaure Kali ist nicht sehr vortheilhaft bei der Rectification des Alkohols. Ich will blos die Resultate eines Versuches anführen. Ich setzte 1 Kilogr. geschmolzenes essigsaures Kali zu 4 Litr. Alkohol von 86 C. und destillirte langsam nach dem Auflösen des essigsauren Kali's. Ich fractionirte das Product und erhielt nach einander Alkohol von 92,5 C., 93 C., 93,5 C., 93,5 C., 93,5 C., 93,5 C., 93,5 C., 93,5 C., 93 C., 93 C., 93 C., 93 C., 93 C., 93 C., 93 C., 93 C., 92,75 C., 92,75 C., 92,50 C., 92 C., 90,5 C., 72 C., 43 C. Alle diese Producte, mit einander gemengt, gaben Alkohol von 93 C.

Die Anwendung von gebranntem Kalk als Entwässerungsmittel gab mir nach einander die vortheilhaftesten Resultate. Er entzieht dem Alkohol das Wasser ausserordentlich. Man wird aber sogleich sehen, dass er bei seiner Anwendung durchaus das nicht leistet, was er anfangs verspricht. Ich will zuerst 3 Resultate anführen, welche sich auf die Wirkung beziehen, die der Kalk und Alkohol auf einander ausüben können.

1) Wenn man absoluten Alkohol über gebrannten Kalk leitet, der bis zu 220° erhitzt ist, erleidet der Alkohol keine Veränderung. Der Kalk hält keine Spur davon zurück.

2) Wenn man absoluten Alkohol mehrere Tage lang mit reinem Kalkhydrat (Ca Aq) zusammenlässt, nachher das Hydrat bei einer Temperatur von 35 bis 40° trocknet, so hält dieses nicht die geringste Menge Alkohol zurück.

3) Wenn man absoluten Alkohol mit gelöschtem Kalk (reinem Kalkhydrat, Ca Aq) destillirt, so entzieht der Alkohol dem Hydrat einen Theil Wasser. Bei einem Versuche gaben 0,5 Litr. absoluter Alkohol, die nach 24stündigem Beisammensein mit 324 Gr. Kalkhydrat im Wasserbade destillirt wurden, 0,49 Litr. von 63,6 C.

Bei der Rectification von Alkohol über Kalk ist es immer nothwendig, die beiden Körper einen oder zwei Tage zusammen zu lassen, denn nur allmählig tritt der Alkohol sein Wasser ab. Die Wärme eines Trockenofens von 35 bis 40° ist sehr günstig.

1 Litr. Alkohol von 93 C. wurde 2 Tage lang über 220 Gr. gepulvertem gebrannten Kalk gelassen. Nach Verlauf von 2 Tagen zeigte ein wenig filtrirter Alkohol 95,8 C. Er wurde alsdann mit Kalk destillirt und gab 0,75 Litr. Alkohol von 95,8 C. Der Alkohol hatte daher Wasser verloren. Der Kalk hatte Wasser und Alkohol zurückgehalten.

1 Litr. Alkohol von 91 C. wurde mit 500 Gr. gepulvertem gebrannten Kalk 48 Stunden lang zusammengelassen. Der Alkohol zeigte alsdann, ohne destillirt zu sein, 95,9 C. Ich setzte dem Gemenge 500 Gr. gebrannten Kalk zu. 24 Stunden nachher war das Ganze in einen dicken Brei verwandelt. Ich schied ein wenig Alkohol vermittelst des Filters ab. Er zeigte 99,2 C. Ich wiederholte den Versuch, indem ich den ganzen Kalk unmittelbar in den Alkohol brachte. Dieser wurde auch auf 99,2 C. gebracht. Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass der Kalk, wenn er nur in hinreichender Menge angewendet wird, in der Kälte dem Alkohol fast sein ganzes Wasser entziehen kann. Destillirt man diesen aus Kalk und Alkohol bestehenden Brei im Wasserbade, so ist alsdann fast der ganze übergehende Alkohol absoluter.

5 Litr. Alkohol von 94,5 C. wurden 3 Tage lang mit 2,500 Gr. Kalk einer Temperatur von 15° ausgesetzt. Der filtrirte Alkohol zeigt dann 95,5 C. Das Gemenge wurde in den Trokkenofen (von 35 bis 40° Wärme) gebracht. Nach Verlauf von 24 Stunden zeigte der Alkohol 99,5 C. Er wurde noch 24 Stunden in dem Trockenofen gelassen. Die Stärke des Alkohols vermehrte sich nicht weiter. Darauf wurde das Gemenge langsam im Wasserbade destillirt. Die erste Probe von Alkohol, die ich erhielt, zeigte 99,5 C. Alle folgenden waren absoluter Alkohol. Jedoch ging gegen das Ende der Operation hin, als die Destillation fast beendigt schien, während das Wasser in dem Bade kochend erhalten worden war, noch ein wenig Alkohol über, der allmählig schwächer wurde. Die zuletzt erhaltenen Portionen zeigten nur 97 C. Dieses Resultat erhielt ich beständig bei den Rectificationen des Alkohols mit Kalk. Die ersten übergehenden Portionen enthalten einige Spuren Wasser. Auf sie folgt aber bald absoluter Alkohol und ganz am Ende der Operation wässeriger Alkohol. Offenbar wird alsdann ein Theil des Kalkhydrates zersetzt.

Bei allen Destillationen des Alkohols mit Kalk erlitt ich einen so starken Verlust an Alkohol, dass, wenn ich mit etwas beträchtlichen Mengen arbeiten wollte, ich auf dieses Mittel bald Verzicht leisten musste. Ich glaube, dass dieser Verlust daraus entsteht, dass sich die Wärme nur mit Schwierigkeit in die Kalkmasse, deren man sich zu bedienen genöthigt ist, fortpflanzt. Der angeführte Versuch liess mich nicht an eine Verbindung von Alkohol und Kalk oder Kalkhydrat glauben. Durch folgenden Versuch wurde ich noch mehr davon überzeugt.

1 Litr. Alkohol von 84 C., der 0,840 Litr. absoluten Alkohol enthielt, wurde mit 500 Gr. fein gepulvertem gebrannten Kalk im Wasserbade destillirt. Die ersten Portionen zeigten 99,2 C. Darauf stieg der Gehalt, ich erhielt absoluten Alkohol und endlich, gegen das Ende der Operation, ging schwacher Alkohol über. Das Wasser des Bades wurde länger als 2 Stunden, nachdem der Alkohol nur noch tropfenweise überging, kochend erhalten. Die vereinigten Producte wogen 94 C. Ihr Volumen betrug 0,88 Litr., welche 0,827 absoluten Alkohol enthalten.

Ich versuchte nachher das kohlensaure Kali, dessen Anwendung von einigen Pharmacopöen angerathen wird, dessen Wirkungen aber nicht gehörig untersucht sind.

Ich liess 500 Gr. calcinirtes kohlensaures Kali auf 5 Litr. Alkohol von 86 C. bei einer Temperatur von ungefähr 15° wirken. Das kohlensaure Kali zerfloss allmählig. Der Alkohol, welcher anfangs ein wenig kohlensaures Kali aufgelöst hatte, gab es ab, je nachdem die Rectification fortschritt. Der über kohlensaurem Kali destillirte Alkohol gab Alkohol von 94 C.

Aehnliche Versuche gaben mir ähnliche Resultate. Zuletzt wurde noch eine Operation mit 200 Litr. Alkohol von 86 C. angestellt. Fast der ganze Alkohol, den ich erhielt, hatte 93,8 C. Die letzten Producte zeigten 91 C.

Ich wünschte zu wissen, wie weit man mit kohlensaurem Kali die Rectification treiben könne. Ich wendete daher auf das Litr. Alkohol von 86 C. 225 Gr. kohlensaures Kali an. Ich erhielt 94,6 C. Ich wendete 200 Gr. von dem kohlensauren Salze auf das Litr. Alkohol an, der schon 94,6 C. hatte. Nach einem mehrtägigen Zusammensein im Trockenofen gab die

Destillation von Neuem 94,8. Das Product, wieder in dasselbe Gefäss gegossen und von Neuem destillirt, zeigte 95,4 C.

Bei einem anderen Versuche, wobei ich 1,500 Gr. kohlensaures Kali und 3 Litr. Alkohol von 94,3 C. anwendete, zeigte das Product 94,7 C. Auch scheint diese Grenze von 94—95 nicht überschritten werden zu können. Es halten sich dann die Verwandtschaften des Alkohols und des kohlensauren Kali's zum Wasser einander das Gleichgewicht. Das Wasser wird nur allmählig entzogen und man kann keinen praktischen Vortheil mehr von der Anwendung des kohlensauren Kali's erwarten. Es ist zu bemerken, dass in diesem Augenblicke der Alkohol einer Verbindung von 3 At. Alkohol und 1 At. Wasser, welche aus Alkohol von 95,1 C. bestehen würde, sehr nahe ist.

Wie dem auch sei, so ist doch das kohlensaure Kali das bequemste Mittel, das man bei der ersten Rectification des Alkohols anwenden kann. Es bringt ihn ohne Verlust und ohne Schwierigkeit auf 94 C.—95 C. Das Salz lässt sich nach der Operation leicht zu etwas Anderem benutzen. Ausserdem, da es kaum löslich ist, führt es nicht, wie man dem Aetzkali vorwirft, den Nachtheil mit sich, den Geschmack der Producte zu verändern.

Es bleibt nun noch zu erörtern übrig, auf welche Weise man den erhaltenen Alkohol von 94 C. völlig entwässern kann.

100 Gr. geschmolzenes Chlorcalcium bringen ihn leicht auf 97 C., aber mit einem ziemlich beträchtlichen Verluste an Alkohol. Wenn man zu Alkohol von 94 C. 150 Gr. gebrannten Kalk auf das Litr. zusetzt, bringt man ihn leicht, wenn man ihn einige Tage im Trockenofen lässt, bis auf 97 C. Man muss in diesem letzteren Falle den über dem Kalksatze stehenden Alkohol decantiren und ihn nicht darüber destilliren, denn er verliert dann an Stärke. Der Satz muss allein destillirt werden und giebt schwächeren Alkohol.

Dieser Alkohol von 97 C., welcher vermittelst Chlorcalciums oder gebrannten Kalkes erhalten worden war, wenn er langsam mit 250 Gr. gebranntem Kalk auf das Litr. destillirt wird, giebt, nachdem er 2 bis 3 Tage im Trockenofen geblieben ist, leicht absoluten Alkohol. Ich machte nachher den Versuch und liess den gebrannten Kalk unmittelbar auf den Alkohol von 94 C., der durch die Rectification über kohlensaurem

Kali erhalten wurde, wirken. Ich will hier einen wegen seiner Resultate sehr merkwürdigen Versuch anführen.

5 Litr. Alkohol von 94 C. wurden in einer Flasche nebst 1 Kilogr. gebranntem Kalk, der erst kurz vorher geglüht und gepulvert worden war, in den Trockenofen gebracht. Der über dem Kalke stehende Alkohol zeigte nach Verlauf von 2 Tagen 99 C. Der Kalk und Alkohol wurden zusammen langsam destillirt und ich erhielt nach einander Alkohol von 97,5 C., 97,3 C., 97,5 C., 97,5 C., 97,4 C., 97,6 C., 97,8 C., 98,1 C., 98,2 C., 98,1 C., 97,2 C., 96,6 C. Der Alkohol hatte also durch seine Destillation über Kalk an Stärke verloren. Diess ist das Seitenstück zu der erwähnten Thatsache von dem Schwächerwerden des wasserfreien Alkohols bei der Destillation über Kalkhydrat. Diese Erscheinung zeigt sich, wenn der Kalk nicht in hinlänglichem Ueberschusse vorhanden ist. Ein Theil des gebildeten Kalkhydrats tritt alsdann dem Alkohol während der Destillation Wasser ab.

Man muss von dem Kalke bis auf 500 Gr. auf das Litr. nehmen. Wenn man nachher die Destillation langsam vornimmt, so erhält man ganz leicht absoluten Alkohol. Man kann die Destillation so lange fortsetzen, als noch Alkohol übergeht. Es dauert aber so lange, ehe die letzten Portionen übergehen, dass man gewiss lieber, wenn die Flüssigkeit nicht mehr in einem Strahle fliesst, Wasser zum Kalke hinzusetzen und das Uebrige als wässerigen Alkohol zu erhalten suchen wird.

Will man also leicht, in reichlicher Menge und wohlfeil absoluten Alkohol erhalten, so muss man ihn zuerst über kohlensaurem Kali rectificiren, nachher den auf diese Weise erhaltenen Alkohol von 94 C. — 95 C. nach einer der beiden folgenden Verfahrungsarten behandeln.

Man muss ihn auf 97 C. bringen, indem man ihn mit 100 Gr. geschmolzenem Chlorcalcium destillirt, oder indem man ihn über 150 Gr. gebranntem Kalk auf das Litr. digeriren lässt und ihn von Neuem und langsam über 250 Gr. gebranntem Kalk auf das Litr. destillirt, nachdem jedesmal der Kalk und Alkohol 2 bis 3 Tage an einem warmen Orte zusammengelassen worden waren.

Oder man setzt zu Alkohol von 94 C. 500 Gr. gebrannten Kalk auf das Litr., lässt das Ganze 2 bis 3 Tage im Trok-

kenofen zusammen und langsam destilliren. Man würde sich sehr irren, wenn man glaubte, dass der Kalk dem Alkohol einen unangenehmen Geruch und Geschmack mittheilte, wie diess in einigen Werken angegeben ist. Diess geschieht nur dann, wenn der Alkohol, auf den man den Kalk wirken lässt, nicht schon rectificirt war. Ist er aber bereits einer Rectification über kohlensaurem Kali unterworfen worden, so ist diess nicht zu fürchten, und der erhaltene Alkohol besitzt alle Eigenschaften, die man wünschen kann.

XIV.

Apparat für die Analyse der organischen Substanzen.

Von

H. HESS.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bulletin scientifique* der Petersburger Academie.)

(Hierzu Tab. I.)

Vor einem Jahre habe ich in *Poggend. Annalen* eine Weingeistlampe beschrieben, deren ich mich zu den organischen Analysen anstatt des Kohlenfeuers bediene. Diese Beschreibung war indessen von keinem Maassstabe begleitet, welcher mit Genauigkeit die Dimensionen angegeben hätte, so dass sie den Personen, welche sie wollten anfertigen lassen, kaum ein unsicheres Umhertappen ersparte; ausserdem bildet sie nur einen Theil des vollständigen Apparates. Ich glaube daher, sie bis in alle ihre Einzelnheiten wieder anführen zu müssen, und zwar mit allen den Verbesserungen, welche ich angebracht habe.

Fig. 12 stellt den vollständig ausgerüsteten Apparat dar. Er ist, wie man sieht, zusammengesetzt aus einer Tafel, die sich zwischen 2 Stützen oder Säulen befindet, welche an einer der Wände des Zimmers befestigt sind. Die Tafel ist in dieselbe durch einen Falz eingelassen, durch Gewichte im Gleichgewicht erhalten und kann durch einen leichten Druck mit dem Finger während der Operation beliebig hinauf und herunter bewegt werden. Auf dieser Tafel sieht man 2 Stützen, aus viereckigen eisernen Stäben gefertigt, welche bestimmt sind, die Verbrennungsröhre zu tragen. Fig. 3 zeigt eine dieser

Stützen im Detail und Fig. 4 das Stück besonders, welches sich auf der Hauptstütze befindet. Man nimmt diesen oberen Theil ab und legt auf beide Stützen eine Rinne aus ziemlich starkem Eisenblech, welche dazu bestimmt ist, die Verbrennungsröhre gegen die zu starke Einwirkung der Flamme und gegen Verbiegung zu schützen. Ist die Verbrennungsröhre eingelegt, so setzt man auf die Stützen den Theil Fig. 4. Dieser dient wiederum als Träger für einen runden eisernen Stab von wenigstens $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke. Sie ist dazu bestimmt, die Schornsteine von Eisenblech zu tragen, deren Construction aus Fig. 12 hinreichend ersichtlich ist. Während der ganzen Operation muss die Flamme ihrer ganzen Länge nach mit dergleichen Schornsteinen bedeckt sein. Man hat sie von verschiedener Länge, von 3, 4 bis 6 Zoll. Ohne Schornsteine würde die Wirkung der Lampe gleich Null sein.

Zur Rechten sieht man die Chlorcalciumröhre, welche das Wasser aufnimmt, und den Liebig'schen Kaliapparat, um die Kohlensäure zu absorbiren.

Zur Linken sieht man einen gläsernen Gasometer von 2—3000 C. C. Er ist mit vollkommen reinem Sauerstoff angefüllt. Das Gas streicht (der grösseren Sicherheit halber) durch einen Kaliapparat, wodurch zugleich die Geschwindigkeit des Gasstromes angezeigt wird, und geht sodann durch ein Chlorcalciumrohr, wo es getrocknet wird, und tritt nun in die Verbrennungsröhre. Die Lampe, welche sich unter der Verbrennungsröhre befindet, ist aus Weissblech gefertigt; man darf dazu nicht Messingblech anwenden, da dieses die Wärme zu gut leitet. Fig. 9 zeigt einen Verticaldurchschnitt der Lampe. Die Dimensionen dieser Fig. ergeben sich wie die der Fig. 6, 7, 8, aus der Vergleichung mit dem Maasstabe. Man unterscheidet daran den Theil *a*; diess ist eine Röhre, welche an 2 Seiten abgeplattet und oben ein wenig geöffnet ist. An die platten Seiten sind 2 Wände *bb* angelöthet. Zwischen diese beiden Wände setzt man die Dochtträger. Diese sind von verschiedener Breite, wie Fig. 6 und Fig. 8. Die Fig. 7 zeigt ihre gemeinschaftliche Dicke.

Man steckt gewebte, platte, doppelte Dochte hinein, welche den Dochthalter gut anfüllen und ihn noch um $\frac{1}{8}$ Zoll überragen müssen. Die Rinne, welche die Dochthalter aufnimmt, com-

municirt durch eine Seitenröhre mit einem Trichter, über welchem man eine Flasche mit Weingeist umstürzt, der die Verbrennung unterhalten soll. Eine verticale Glasröhre, welche in der Seitenröhre steckt, bezeichnet die Höhe des Spiritus in der Lampe. Er muss gewöhnlich die Hälfte der Rinne einnehmen. Der Docht steckt dann mit seinem untern Theile im Alkohol. Die Rinne muss gerade die bequeme Breite haben, so dass man die Dochthalter bequem und ohne Anstrengung fortschieben kann. Sie darf auch nicht zu breit sein, indem die Dochte sonst schwanken würden.

Wir besitzen eigentlich nur eine Art der Analyse; diess ist die Verbrennung. Sie kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, und man ist allgemein einig, dass es keine ausschliessliche Methode giebt, welche sich auf alle Fälle gleich gut anwenden liesse. Dieser Apparat eignet sich namentlich für Substanzen, welche langsam und schwierig verbrennen, wie Harze, Fette, die mässig flüchtigen Flüssigkeiten und einige feste Substanzen.

Folgendes ist die Art, wie ich gewöhnlich verfahre. Fig. 10 zeigt die Verbrennungsröhre für sich. Kupferdrahtspäne, welche so fein sind, dass sie ein wolliges Ansehen gewinnen, werden calcinirt; man macht dann einen Wulst, den man fast bis in die Mitte der Röhre hineinschiebt. Man stellt diese jetzt senkrecht, verschliesst ihr unteres Ende durch einen Kork und schüttet noch rothglühendes Kupferoxyd hinein; darauf setzt man einen zweiten ähnlichen Wulst und verschliesst mit einem Korke. Ist das Kupferoxyd so weit erkaltet, dass man die Röhre handhaben kann, so klopft man sie auf, dass das Kupferoxyd einen hinreichenden Raum lässt, ungefähr $\frac{1}{4}$ der Dicke der Röhre, um den Verbrennungsproducten einen freien Durchgang zu gestatten. Man bringt sodann ein Schiffchen von Glas in die Verbrennungsröhre, wie es Hr. Liebig in seiner Abhandlung über die organische Analyse beschreibt, welche die zur Verbrennung bestimmte Substanz enthält. Durch einen Wulst hält man das Schiffchen fest. Befindet sich die Röhre an ihrem Platze, so zündet man das Feuer auf einmal fast in der ganzen Länge des Kupferoxydes an, und wenn man glaubt, dass es genug erhitzt sei — was sehr bald eintritt — so fügt man noch einen Docht hinzu. Sodann setzt man 2 unter den letz-

ten Wulst von Kupferoxyd. Die zu verbrennende Substanz befindet sich auf diese Weise zwischen 2 Wärmequellen; sie verkohlt oder verflüchtigt sich unmittelbar, je nach ihrer Natur; man nähert sich mit dem Feuer derselben, je nachdem sie sich zersetzt. 1 oder 2 Versuche werden für Jeden, der schon eine Idee von der Analyse hatte, vollkommen hinreichen. Ich bemerke nur, dass der Sauerstoffstrom immer sehr langsam sein muss. Die Quantität Weingeist, welche dieser Apparat erfordert, ist im Durchschnitt ein Litr. für jede Analyse. Manche Substanzen bedürfen nur der Hälfte dieser Menge, andere bis zu 1½ Litr.; diess richtet sich nach der Geschwindigkeit, mit welcher man operiren will.

Man wird im Allgemeinen gegen die Verbrennung im Sauerstoffe einwenden, dass sie nicht für die stickstoffhaltigen Substanzen anwendbar ist. Es ist wahr, dass diese Verbindungen mehr Umsicht erfordern; aber sie erzeugen fast alle nicht so leicht Stickstoffoxyd, dass sie den Gebrauch des Sauerstoffes verhindern sollten. Handelt es sich darum, den Stickstoff zu bestimmen, so vertauscht man den Gasometer und den ersten Kaliapparat mit einem Apparate, welcher Kohlensäure entwickelt. Construirt man denselben in ähnlicher Art wie den Wasserstoffapparat des Hrn. Dr. Mohr *), so erhält man einen Gasstrom so stark oder so schwach als man will. Ist die atmosphärische Luft vollkommen ausgetrieben, so fängt man alles entwickelte Gas über Kali auf, welches die Kohlensäure absorbirt und allen Stickstoff zurücklässt **).

Es ist unnöthig, zu bemerken, dass man sich dieses Apparates bedienen kann, selbst wenn man nach der gewöhnlichen Weise, ohne Anwendung des Sauerstoffes, mit Röhren, welche an einer Seite geschlossen sind, verbrennen will.

*) Ann. der Pharm. Bd. XXIII, S. 228. (Md.)

**) S. *Bulletin scientifique T. IV, p. 81* (Journ Bd. XIV, S. 237). Die Analyse des Uroxins (Alloxantins von Liebig u. Wöhler) durch Hrn. Fritsche, eine Analyse, welche nichts zu wünschen übrig lässt.

	Fritsche	Liebig u. Wöhler (IV).		
C	30,06	30,41	8C	30,16
N	17,52	17,66	4N	17,46
H	3,04	3,10	10H	3,06
O	49,38	48,83	10O	49,32
	100,00	100,00		100,00.

XV.

Ueber die Zusammensetzung einiger Stearoptene und ätherischen Oele.

Von

G. J. MULDER.

(Bullet. de Néerlande, No. 22, p. 175.)

Stearopten des Muscatenblumenöles.

John hat unter dem Namen Myristicin ein Stearopten des Muscatennussöles beschrieben. Dieser Körper hat nach ihm einen aromatischen Geruch und den Geschmack des Oeles selbst. Es schmilzt unter 100°.

Das Stearopten des Muscatenblumenöles ist wahrscheinlich das Myristicin von John. Die von mir untersuchten Krystalle waren in zerbrechliche, vollkommen weisse Halbkugeln gruppirt, die den Geruch des Oeles haben.

0,947, bei 100° erhitzt, verloren 0,009. Bei 112° verloren sie nach einer Stunde noch 0,057 und nach einiger Zeit hatte sich das Ganze in sehr feinen, vollkommen weissen Nadeln sublimirt, ohne einen Rückstand zu lassen. Auf einem Platinbleche in einer Alkoholflamme erhitzt, verbrennt es, ohne einen Rauch zu geben.

Dieses Stearopten fällt im Wasser zu Boden, löst sich leicht in kochendem Wasser, bei der gewöhnlichen Temperatur in Alkohol, Aether, Aetzkalilauge und Salpetersäure auf. Die Schwefelsäure färbt es schön roth.

I. 0,414, bei 100° erhitzt, gaben bei der Analyse 0,945 Kohlensäure und 0,394 Wasser.

II. 0,305 gaben 0,698 Kohlensäure und 0,293 Wasser.

III. 0,476 gaben 1,080 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,116	63,280	63,090
Wasserstoff	10,574	10,511	
Sauerstoff	26,310	26,129.	

Lässt man Chlorwasserstoffgas über das Stearopten streichen, so wird es durchsichtig und schmilzt.

0,279, eine halbe Stunde in einem solchen Strome gelassen und durch einen Strom trockner Luft eine halbe Stunde lang der freien Säure beraubt, hatten 0,033 an Gewicht zugenom-

men. Das Atomgewicht des Stearoptens ist nach dieser Verbindung:

$$3848 \times \tfrac{1}{2} = 1924.$$

Die Zusammensetzung des Stearoptens des Muscatenblumenöles lässt sich daher darstellen durch:

Kohlenstoff	16	1222,992	63,61
Wasserstoff	32	199,674	10,39
Sauerstoff	5	500,000	26,00
		1922,666	100,00.

Die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure reagirt, in Wasser aufgelöst, stark sauer. Beim Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd gab sie 0,143 Chlorsilber, welche 0,0353 Chlor enthielten. In den 0,033 Chlorwasserstoffsäure finden sich 0,0321. Während dieses Versuches hatte sich kein Stearopten sublimirt.

Die Menge des Wasserstoffes der mit 100 Th. Stearoptens (11,84) verbundenen Chlorwasserstoffsäure beträgt 0,3234 oder $\frac{1}{3\frac{1}{2}}$ von 10,39. (Man sehe weiter unten Muscatenöl.)

Stearopten des Majoranöles.

Es ist vollkommen weiss, geruchlos und besteht aus harten Krystallen. Bei 112° verloren 0,565 während mehrerer Stunden 0,008 hygroskopisches Wasser. Die Krystalle waren noch durchsichtig. Auf einem Platinbleche erhitzt, schmilzt es und wird sublimirt, ohne Rückstand zu lassen. Es ist schwerer als Wasser, brennt mit einer Flamme und ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, Salpetersäure und Aetzkalilauge löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth. Bei 112° getrocknet und analysirt:

I. 0,569 gaben 1,252 Kohlensäure und 0,548 Wasser.

II. 0,325 gaben 0,717 Kohlensäure und 0,313 Wasser.

Oder in 100 Th.:	I.	II.
Kohlenstoff	61,018	61,002
Wasserstoff	10,703	10,701
Sauerstoff	28,279	28,297.

0,373 in einen Strom Chlorwasserstoffgas, wie das Stearopten des Muscatenblumenöles, gebracht, nahmen um 0,048 an Gewicht zu. Das Atomgewicht des Stearoptens des Majoranöles ist daher:

$$3536{,}7 \times \tfrac{1}{2} = 1768.$$

Die Zusammensetzung lässt sich also auf folgende Weise darstellen:

Kohlenstoff	14	1070,118	60,89
Wasserstoff	30	187,194	10,65
Sauerstoff	5	500,000	28,46
		1757,312	100,00.

Die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure reagirt stark sauer. In Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab sie 0,181 Chlorsilber. Die Menge des in diesem Chlorür enthaltenen Chlors beträgt 0,044653 und in der Chlorwasserstoffsäure ist 0,046784 enthalten. Das Stearopten verlor daher bei dieser Verbindung nichts.

Die Menge des Wasserstoffes der mit 100 Th. Stearopten (12,95) verbundenen Chlorwasserstoffsäure beträgt 0,3548 oder $\frac{1}{30}$ von 10,65.

Das Stearopten erlitt in einem Strome Ammoniakgas keine Gewichtszunahme.

Stearopten des Citronenöles.

Eine kleine Menge dieses Stearoptens, die ich zu meiner Verfügung hatte, war weiss, brüchig und hatte die Krystallform und den Geruch des Oeles. Es schmilzt bei 46° und sublimirt sich bei einer etwas höheren Temperatur. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol und Aether bei der gewöhnlichen Temperatur auf.

0,160 dieses Stearoptens, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,322 Kohlensäure und 0,132 Wasser. Woraus sich ergiebt:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	55,022	2	55,02
Wasserstoff	9,162	4	8,98
Sauerstoff	35,816	1	36,00.

0,121 dieses Stearoptens nahmen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nur um 2 Milligr. zu. Es verbindet sich daher nicht mit dieser Säure.

Da ich keine Substanz mehr zu meiner Verfügung hatte, so bleibt die wahre Zusammensetzung dieses Stearoptens noch zweifelhaft.

Stearopten des Bergamottenöles.

Nach Dumas hat das Bergamottenöl dieselbe Zusammen-

setzung wie das Citronenöl und Boissenot fand an den Stearoptenen dieser beiden Oele dieselben Eigenschaften.

Das von mir gesammelte Stearopten des Bergamottenöles war mehrere Male durch Krystallisiren in Alkohol gereinigt worden. Es zeigt sich in Gestalt weisser nadelförmiger Krystalle, welche bei 206,5° schmelzen und sich sublimiren. Dieses Stearopten ist geruchlos, löst sich in Aether, Alkohol und in kochendem Wasser so wie auch in Aetzkalilauge auf. Schwefelsäure färbt es schön roth, Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, löst es aber auf und zersetzt es in der Wärme. Es bildet sich keine Oxalsäure.

I. 0,260 gaben bei einer Analyse 0,630 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

II. 0,273 gaben 0,662 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

Diess giebt:	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	67,000	67,051	3	67,09
Wasserstoff	3,885	3,867	2	3,65
Sauerstoff	29,115	29,082	1	29,26.

Das Atomgewicht lässt sich nicht bestimmen. 0,568 nahmen in Chlorwasserstoffgas nur um 0,002 zu. 0,421 hatten in Ammoniakgas nur eine Gewichtszunahme von 0,001. Es löst sich weder in Ammoniakflüssigkeit noch in Chlorwasserstoffsäure auf. Eine weingeistige Auflösung des Stearoptens, mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gemengt, erzeugt keinen Niederschlag. Nachher zugesetztes Wasser giebt einen flockigen Niederschlag, der sich auf der Oberfläche sammelt, aber kein Bleioxyd enthält. Der Dampf des Stearoptens zersetzt sich einige Grade über dem Schmelzpuncte. Die Dichtigkeit des Dampfes liess sich daher nicht bestimmen.

Obgleich daher das Atomgewicht nicht bestimmt werden kann, so erhellt doch das ganz einfache Verhältniss der Atome zu einander aus der Analyse. Das Stearopten des Bergamottenöles weicht von dem des Citronenöles wesentlich ab und die beiden Oele haben daher wahrscheinlich nicht dieselbe Zusammensetzung.

Muscatenöl.

Das Muscatenöl ist allem Anscheine nach ein Gemenge eines Stearoptens und eines Eläoptens. Reines Oel wurde durch Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,482 gaben 1,434 Kohlensäure und 0,470 Wasser.
II. 0,365 gaben 6,088 Kohlensäure und 0,355 Wasser.

Oder in 100 Th.:	I.	II.
Kohlenstoff	82,265	82,587
Wasserstoff	10,832	10,807
Sauerstoff	6,903	6,606.

Das Verhältniss der Atome, das sich daraus ableiten lässt, ist:

$C_{15,2}H_{24,4}O_1$. Ziehen wir $\frac{1}{5}$ von $C_{16}H_{32}O_5$ ab $=$ $C_{3,2}H_{6,4}O_1$, so erhalten wir:

$C_{12}H_{18}$.

Es scheint daher, dass das Muscatenöl ein Gemenge eines Stearoptens und eines Oeles ist, worin sich der Wasserstoff zum Kohlenstoffe verhält $= 1\frac{1}{2} : 1$.

Es ist aber möglich, dass das Stearopten des Muscatenöles nur eine Verbindung des Oeles $C_1H_{1\frac{1}{2}}$ mit dem Stearopten des Majoranöles $C_{14}H_{30}O_5$ ist. Das Resultat der Analyse des ersteren kann sehr gut durch die Formel $C_{16}H_{33}O_5$ dargestellt werden, was ist $= C_{14}H_{30}O_5 + C_2H_3$, oder Stearopten des Majoranöles, verbunden mit Muscatenöl $C_1H_{1\frac{1}{2}}$. Der Mangel an Substanz hinderte mich, diess mit Genauigkeit zu entscheiden. Ist diess der Fall, so besteht das von mir untersuchte gemeine Muscatenöl aus $C_{76}H_{123}O_5 = C_{14}H_{30}O_5 + C_{62}H_{93}$. Das heisst, es ist ein Gemenge eines Stearoptens $C_{14}H_{30}O_5$ mit einem Kohlenwasserstoffe C_1H_1.

Kampheröl.

Das Kampheröl ist von mehreren Chemikern bereits beschrieben worden. Die geringe Menge, die ich erhielt, um sie der Analyse zu unterwerfen, besass eine hellgelbe Farbe, einen sehr deutlichen Kamphergeruch und war leichter als Wasser. Es kann destillirt werden, ohne einen Rückstand zu lassen. Beim Destilliren mit Wasser lässt es Spuren von Kampher zurück.

Durch Chlorcalcium getrocknet, gab mir das Kampheröl bei der Analyse folgende Resultate:

0,232 gaben 0,683 Kohlensäure und 0,227 Wasser.
0,400 gaben 1,181 Kohlensäure und 0,389 Wasser

Oder in 100 Th.:	I.	II.
Kohlenstoff	81,403	81,641
Wasserstoff	10,874	10,806
Sauerstoff	7,723	7,553.

Das Verhältniss der Atome ist zufolge der Analyse: $C_{14} H_{22,4} O_1$. Ziehen wir 1 At. Kampher ab = $C_{10} H_{16} O_1$, so erhalten wir:

$C_4 H_{6,4}$ oder $C_4 : H_{6,4} = 10 : 16$.

Das Kampheröl ist daher ein Gemenge eines Oeles $C_{10} H_{16}$ mit Kampher und der Kampher selbst ein Oxyd dieses Oeles.

XVI.

Ueber einige Mineralharze.

Von

JAMES F. W. JOHNSTON.

(The London and Edinb. philos. Mag. No. 86. Febr. 1839. p. 87.)

N. 1. Highgatecharz oder fossiler Copal.

Diese Substanz hat ihren Namen von dem Orte, an dem sie zuerst in einiger Menge gefunden worden, nämlich in dem blauen Thone von Highgate Hill bei London und von der Aehnlichkeit mit Copal an Härte, Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit und schwieriger Auflöslichkeit in Alkohol erhalten *). Die zwei Bruchstücke, welche mir die folgenden Resultate darboten, verdanke ich der Güte meines Freundes Brooke.

1) Das erste analysirte Bruchstück war durchscheinend, besass eine schmuzig-graue Farbe und gab beim Zerbrechen einen Harzgeruch von sich. An der Luft verflüchtigte es sich bei gelinder Hitze, wobei es einen kleinen Rückstand von Kohle und erdiger Substanz zurückliess. Nach Verbrennung der ersteren wog die letztere 0,136 p. C.

9,905 Gran, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 10,508 Gr. Wasser und 30,795 Kohlensäure. Diess ist gleich:

Kohlenstoff	85,408
Wasserstoff	11,787
Sauerstoff	2,669
Asche	0,136
	100,000.

2) Das zweite Bruchstück war hell, blassgelb und halbdurchsichtig. Es war mit einer dünnen Haut von brauner, dem Anscheine nach veränderter Varietät bedeckt, von der, wegen

*) Eine Beschreibung dieser Substanz ist in Philipp's Mineralogie zu finden.

der geringen Menge, die zu meiner Verfügung stand, ich es nicht ganz befreien konnte.

5,509 Gran gaben 5,69 Gran Wasser und 17,07 Kohlensäure. Diess ist gleich:

Kohlenstoff	85,677
Wasserstoff	11,476
Sauerstoff	2,847
	100,000.

Angenommen, dass das letztere Exemplar reiner ist, so wird diese Substanz durch die Formel $C_{40} H_{32} O_1$ dargestellt, woraus sich ergiebt:

			Ber.	Gef.
40 Kohlenstoff	=	3057,480	85,968	85,677
32 Wasserstoff	=	399,347	11,228	11,476
1 Sauerstoff	=	100,000	2,804	2,847
		3556,827	100,000	100,000.

Der kleine Verlust von Kohlenstoff und der Ueberschuss an Wasserstoff in der Analyse sind beide auf der Seite, wo sie sein müssen, wenn durch Versuche erhaltene Resultate mit einer genauen Formel verglichen werden.

Dieses Harz bietet daher wiederum ein Beispiel von dem Zusammenhange harziger Substanzen mit Terpentinöl $C_{40} H_{32}$ dar, und wenn die rationelle Formel $C_{40} H_{32} + O$ die wahre ist, so bietet es die niedrigste Oxydationsstufe dieses Radicals dar, die wir kennen. Alkohol wirkt sehr wenig darauf, aber die Auflösung giebt einen weissen Niederschlag mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Es ist daher entweder gänzlich ein saures Harz, oder es enthält eine kleine Menge eines löslichen Harzes, welches diese Eigenschaft besitzt.

II. Harz von Settling Stones.

In Brewster's *Edinburgh Journ. of Science N. S., Bd. IV, p. 122* beschrieb ich als eine neue Varietät von Mineralharz eine Substanz, die ich auf den alten Halden einer Bleigrube in Northumberland fand, die unter dem Namen Settling Stones bekannt sind und deren Bau kürzlich wieder aufgenommen worden war. Es findet sich mit Kalkspath, Braunspath oder Spatheisenstein, in Gestalt von Tropfen oder flacher Theile, die mehr oder weniger abgerundet sind, als wenn es in einem flüssigen oder weichen Zustande gewesen wäre. Es ist hart,

unter dem Hammer spröde, lässt sich aber ausserordentlich schwer im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben. Selbst nach langem Reiben kann man die eckigen Bruchstücke noch erkennen. Seine Farbe wechselt vom Blassgelben bis zum Dunkelrothen, sein spec. Gew. von 1,16 bis 1,54 und es opalescirt blassgrün. Es schmilzt nicht bei 400° Fahr., verbrennt aber in der Flamme eines Lichtes und giebt brenzliche Producte, wenn es in einer verschlossenen Röhre über der Weingeistlampe geschmolzen wird. Es ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in Alkohol.

Da ich eine geringe Menge dieser harzigen Substanz zu meiner Verfügung hatte, so bediente ich mich dieser Gelegenheit, ihre Zusammensetzung zu bestimmen, in der Absicht, sie mit der des oben analysirten fossilen Copals zu vergleichen. Im äusseren Aussehen besitzen sie einige Aehnlichkeit, ihr Ursprung aber muss als ganz verschieden betrachtet werden. Die eine kommt in einem ungeheuren Lager von tertiärem Thone vor, die andere in einer Gegend mit Kalksteingebirge und in dem Mittelpuncte einer eingedrungenen ungeheuren Masse von geschichtetem Basalt.

5,83 Gran gaben 5,695 Wasser und 17,95 Kohlensäure. 1,29 Gran liessen beim Verbrennen an der Luft 0,042 braune Asche = 3,256 p. C. zurück. Diese sind gleich:

Kohlenstoff	85,133 oder 40 At.
Wasserstoff	10,853 oder 31,2
Asche	3,256
	99,242.

Es ist daher zweifelhaft, ob diese harzartige Substanz wirklich Sauerstoff enthalte oder nicht. Es mag blos ein unreiner Kohlenwasserstoff sein = $C_4 H_3$, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit dem hypothetischen Acetyl übereinstimmt, oder er kann, wie das Petrolin, die Elemente in dem Verhältnisse enthalten, in dem sie im Terpentinöl $C_{40} H_{32}$ vorkommen. Ich bedaure, dass mein Vorrath von dieser Substanz mir nicht gestattete, die Analyse zu wiederholen, und ob ich gleich die Grube in der Hoffnung wieder besuchte, einen neuen Vorrath davon zu erhalten, so bin ich doch nicht so glücklich gewesen, ein einziges Exemplar davon zu finden.

III. Berengelit.

Die Exemplare der Substanz, für welche ich den Namen Berengelit vorschlage, wurden mir von meinem Freunde Fryer gegeben, der sie während seines Verweilens in Südamerika erhielt. Ueber die Umstände, unter denen sie vorkommt, schreibt Fryer folgendermaassen an mich:

„Von dem Harze oder Asphalt von Südamerika kann ich ihnen unglücklicher Weise nur eine sehr unvollkommene Nachricht geben. Ich fand eines Tages auf dem Hofe des Zollhauses zu Arica ein grosses Convoi von Lama's, die damit beladen waren, und alle Nachricht, die ich von den Leuten, welche es transportirten, erhalten konnte, war, dass sie es aus der Provinz St. Juan de Berengela, ungefähr 100 Meilen von Arica, herbrächten, dass es in sehr grosser Menge gefunden würde und nach ihrer Beschreibung gewissermaassen einen See bildete, der mit dem Asphaltsee von Trinidad Aehnlichkeit habe. Es wird in bedeutender Menge zum Theeren der Boote und Schiffe zu Arica und, wie ich glaube, an der ganzen Küste von Peru gebraucht.

Diese Substanz ist hart, zerbrechlich, lässt sich mit dem Nagel kratzen, hat den Bruch und Glanz von Harz, besitzt eine dunkelbraune Farbe, die in's Grüne fällt, giebt aber ein gelbes Pulver. Das äussere Aussehen der Massen, wie sie verführt werden, scheint anzuzeigen, dass sich das Ganze früher in einem weicheren Zustande befunden hatte, so dass es leicht dem Drucke nachgab. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht und in grosser Menge in kaltem Alkohol oder Aether auf, indem es braune Auflösungen giebt. Ein kleiner erdiger Rückstand bleibt ungelöst. Durch Abdampfen der weingeistigen Auflösung wird das Harz durchsichtiger erhalten, indem es ein glänzend rothes Licht durchlässt, leicht im Wasserbade schmilzt und bei der gewöhnlichen Temperatur weich und schmierig bleibt. Es erhält allmählig seine brüchige Beschaffenheit wieder, aber nach Verlauf von 3 oder 4 Monaten ist es immer noch weich und klebt einigermaassen an den Fingern an. Diese Eigenschaft scheinen viele andere harzige Substanzen zu besitzen und sie erklärt das halbgeschmolzene Aussehen der eingeführten Massen.

Es hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, harzigen Ge-

ruch. Nach dem Schmelzen verschwindet der unangenehme Geruch einige Zeit und es tritt ein angenehmer Wohlgeruch ein. Nach abermaligem Abkühlen nimmt es nach einiger Zeit seinen ursprünglichen Geruch wieder an. Wird es im Munde gekaut, so zeigt es einen wenig bittern Geschmack. Die weingeistige Auflösung aber hat einen widerlichen sehr bittern Geschmack.

Gleich den meisten anderen Harzen ist es in einer concentrirten Auflösung von Aetzkali fast unlöslich. In dünnerem Aetzkali gekocht, giebt es eine gelbe Auflösung, aus der das Harz wieder durch Säuren gefällt wird. Die weingeistige Auflösung giebt mit einer ähnlichen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen gelben Niederschlag. Es ist daher ein saures Harz. Seine weingeistige Auflösung wird durch Ammoniakflüssigkeit milchig getrübt und geht auch in diesem Zustande durch das Filter.

Es wurde mit Kupferoxyd verbrannt.

12,732 Gran gaben 33,37 Kohlensäure und 10,54 Wasser.

12,40 Gran gaben 32,44 Kohlensäure und 10,445 Wasser.

Diese sind äquivalent:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,472	72,338
Wasserstoff	9,198	9,359
Sauerstoff	18,330	18,303
	100,000	100,000.

Diese Resultate kommen der Formel $C_{40} H_{31} O_8$ sehr nahe, welche giebt:

40 Kohlenstoff	3057,480	72,036
31 Wasserstoff	386,8676	9,115
8 Sauerstoff	800,000	18,849
	4244,3476	100,000

und eine Zusammensetzung darstellt, analog der von Colophonium und einigen andern Harzen, von denen Terpentinöl das Radical ist. Da aber die in dieser Formel angegebene Menge von Kohlenstoff geringer ist als die durch Analyse gefundene, so müssen wir wahrscheinlich eine oder die andere von beiden folgenden Formeln vorziehen:

$C_{41} H_{31} O_8 =$

Kohlenstoff	72,533
Wasserstoff	8,929
Sauerstoff	18,538
	100,000,

oder:

$$C_{41}H_{32}O_8 = \begin{cases} \text{Kohlenstoff} & 72{,}322 \\ \text{Wasserstoff} & 9{,}215 \\ \text{Sauerstoff} & 18{,}463 \\ & 100{,}000. \end{cases}$$

Ich bin daher geneigt, einstweilen die erstere von beiden, $C_{41}H_{31}O_8$, vorzuziehen, obgleich die Entdeckung irgend einer Beimischung oder Unreinigkeit in dem Harze in der Zukunft zeigen kann, dass eine von den beiden anderen eine richtigere Darstellung seiner Elementarzusammensetzung giebt. Die Aufstellung der ersten, $C_{40}H_{31}O_8$, würde wegen ihrer Analogie mit der Formel für das Colophonium, der Theorie gemäss, die wahrscheinlichste sein, gäbe es nicht andere Harze, deren Analysen ich bereits bekannt gemacht habe und die von der allgemeinen Formel

$$C_{40}H_{32} - x\,O x + y$$

abzuweichen scheinen, durch welche sich viele Harze darstellen lassen. Ich werde in einer späteren Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Ursprung der Mineralharze.

Da ich keine andere Mineralsubstanz organischen Ursprungs besitze, welche die Charaktere eines Harzes zeigt, so mag es hier nicht unangemessen sein, den wahrscheinlichen Ursprung dieser Classe von Substanzen einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

1) *Fossiler Copal.* Die Zusammensetzung dieser Substanz zeigt deutlich einen vegetabilischen Ursprung an. Sie wurde in kleinen Mengen gefunden, welche sich in dem Londoner Thone zerstreut befanden. Es fragt sich, unter welchen Umständen sich dieses ungeheure Thonlager bilden konnte. Höchst wahrscheinlich längs des Laufes oder in der Mündung eines grossen Flusses, oder auf dem Boden eines Sees, in den sich sein Wasser ergoss. Und wenn in diesem Zeitraume das Klima in diesen Breitengraden wärmer war, als es jetzt ist, ein Umstand, hinsichtlich dessen die Geologen einig zu sein scheinen, so dürften wir erwarten, (frische) Harze zu finden, ähnlich dem fossilen Copal an ähnlichen Orten, wenn es irgend einen giebt, und in einem ähnlichen Klima. Nach dem, was wir von

den Guiana's wissen, die sich zwischen dem Flusse Orinoco auf der Nordseite und dem Amazonenstrome auf der Südseite hin erstrecken, ein Land, welches Ueberfluss an Flüssen und Seen hat, starken Regengüssen und Fluthen unterworfen ist und ein heisses Klima hat, würde ich der Meinung sein, dass es dem nicht ganz unähnlich sei, welches seine schlammigen Flüsse in das Londoner Becken ergoss und unter seinen Gewässern hin und wieder Bruchstücke von seinen Bäumen, seinen Harzen und seinen anderen vegetabilischen Producten begrub.

Von der Insel Cayenne auf dieser Küste und wahrscheinlich von dem Innern des französischen Guiana's wird ein Harz, das Product des Heuschreckenbaumes (*locust-tree*) eingeführt, welches, wie das Highgateharz, viel Aehnlichkeit mit dem Copal hat und im Handel unter dem Namen Animeharz bekannt ist. Dieses Harz ist von Laurent analysirt worden, welcher fand, dass seine Zusammensetzung der oben für den fossilen Copal angegebenen sehr nahe kam. Es folgt hier eine Vergleichung der Resultate von der Analyse beider Harze:

	Animeharz.	Fossiler Copal. I.	II.
Kohlenstoff	84,6	85,408	85,677
Wasserstoff	11,5	11,787	11,476
Sauerstoff	3,9	2,669	2,847
	100,0	99,864	100,000.

Aus dem obigen Resultate leitet er für das Animeharz die Formel $C_{40}H_{33}O$ ab, welche in 100 Th. giebt:

Kohlenstoff	85,66
Wasserstoff	11,538
Sauerstoff	2,802
	100,000.

Die in dieser Formel gegebenen Zahlen weichen von denen, die Laurent beim Sauerstoffe und Kohlenstoffe erhielt, um 1 p.C. ab, während sie fast mit denen übereinstimmen, die bei der Analyse des fossilen Copals gefunden wurden. Da jedoch der Wasserstoff immer im Ueberschusse ist, so muss die aus meiner Analyse oben abgeleitete Formel $C_{40}H_{32}O$ vorgezogen werden.

Ohne jedoch bei dieser Verschiedenheit zu verweilen, will ich nur noch erwähnen, dass es interessant ist, ein immer noch sich bildendes Harz zu finden, das fast, wo nicht ganz, hin-

sichtlich der Zusammensetzung mit einem Harze einerlei ist, das sich zu einem so entfernten Zeitpuncte gebildet hat und überschüttet wurde, und während diese Thatsache den vegetabilischen Ursprung des fossilen Copals feststellt, kann man seine Bildung zugleich als einen Umstand betrachten, der noch mehr Licht auf die Beschaffenheit des Klima's in diesem entfernten Zeitpuncte wirft und den Beweis anderer Thatsachen hinsichtlich der Temperatur dieser Breitengrade während der Absetzung des Londoner Thones bestätigt.

2) *Retinasphaltharz* *) $= C_{21}H_{14}O_3$.

Der Ursprung dieser Substanz, die in der tertiären Formation von Bovey in Devonshire gefunden wurde und fast dasselbe Alter wie der Londoner Thon besitzt, wird deutlich durch die Art, wie sie vorkommt, angezeigt. Sie ist in Lignitlagern zerstreut, es gehen Zweige und hohle viereckige Dornen, offenbar Blätter eines zapfentragenden Baumes, durch dieselbe hindurch. Dass sie das Harz solcher Bäume sei, ist daher sehr wahrscheinlich. Dass sie im flüssigen Zustande gewesen, ist auch wahrscheinlich, weil sie mit so viel Thon vermengt ist, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie, seitdem sie abgesetzt wurde, eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung erlitten haben mag. Wir wissen indessen bis jetzt noch zu wenig hinsichtlich der Zusammensetzung der Harze, welche aus den Fichten warmer Klimate ausschwitzen, um uns rechtfertigen zu können, wenn wir auf die Vermuthung, dass sie seit ihrer Absetzung eine Veränderung erlitten habe, ein zu grosses Gewicht legen. Colophonium ist $C_{20}H_{15}O$, so dass sich dieses Harz bilden könnte mittelst Ersetzung eines At. Wasserstoff durch 1 At. Kohlensäure. Daher ist:

$$C_{20}H_{15}O - H + CO_2 = C_{21}H_{14}O_3.$$

3) *Middletonit* **) $= C_{20}H_{11}O$.

Ich habe bereits angegeben, dass, nach den Umständen zu schliessen, unter denen diese Substanz in der Steinkohle von Yorkshire und Staffordshire in dünnen Schichten und Massen im Innern der Kohle vorkommt, sie als das veränderte Harz der Bäume zur Zeit der grossen Steinkohlenformation betrachtet

*) Man sehe dies. Journ 14, 488.

**) Man sehe dies. Journ. 13, 436.

werden muss. Dass sie eine Veränderung erlitten hat, erhellt nicht blos aus ihren Eigenschaften, sondern auch aus der anscheinenden Unmöglichkeit, dass eine harzige Substanz unverändert bleiben sollte, während das sie einhüllende Holz in Steinkohle verwandelt wurde. Embleton, der einsichtsvolle Aufseher über die Kohlengruben von Middleton, glaubt, dass die Meinung, sie sei ein umgewandeltes Harz, durch das Aussehen der Kohle, mit der sie in Berührung ist, bestätigt werde, indem ihm dieses eine genaue Aehnlichkeit mit dem einer *umgewandelten Rinde* zu haben scheint.

Das Pseudoharz von Settling Stones ist wahrscheinlich nur in so fern vegetabilischen Ursprungs, als es aus Pflanzenstoffen destillirt oder verflüchtigt wurde, die in dem dunkeln Schiefer oder andern Felsenarten zerstreut waren, mit denen der Trapp, in dessen Nähe es gefunden wird, in Berührung kam, während er sich in flüssigem Zustande befand.

4) und 5) { *Guyaquillit* *) $= C_{40} H_{26} O_6$
{ *Berengelit* $= C_{41} H_{31} O_8$.

Die geologische Lage dieser beiden Substanzen ist mir ganz unbekannt. Die eine soll grosse Lager in der Nähe von Guyaquil bilden, die andere zum wenigsten 15 Grade weiter südlich vorkommen und eine Art von See bilden. Da die vulcanische Kette beiden Orten so nahe ist, indem der erstere fast am Fusse des Chimborasso liegt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sie aus darunter liegenden Lagern von Pflanzenstoffen destillirt werden oder destillirt worden sein mögen, und obgleich wirkliche Harze selten gefunden worden sind, ausgenommen in Substanzen von anerkannt vegetabilischem Ursprunge, so kann man doch, da das Petrolin von Boussingault Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das Terpentinöl enthält, sich leicht denken, dass unter günstigen Umständen dieser und andere zusammengesetzte Körper von ähnlicher Zusammensetzung, welche in Steinöllagern vorhanden sind, Oxydation erleiden und Harze erzeugen können, die denen ähnlich sind, welche jetzt als Mineralproducte in Südamerika gefunden werden. Ehe wir jedoch klare Vorstellungen darüber uns machen können, müssen wir uns ge-

*) S. dies. Journ. 16, 102.

nauere Nachrichten in Betreff der Umstände zu verschaffen suchen, unter denen sie jetzt vorkommen.

Der von Boussingault *) beschriebene Pastofirniss steht hinsichtlich der Zusammensetzung dem Berengelit sehr nahe. Wird diese Substanz durch Digeriren in Alkohol von ein wenig grünem Harze befreit, womit sie gemengt ist, so ist sie farblos und besitzt viele Eigenschaften des Kautschuk. Sie ist sehr zähe und lässt sich in dünne Häute ausdehnen, welche als Firniss auf hölzerne Gefässe angewendet werden. Sie hängt sich fest an und erhärtet nach einiger Zeit, springt aber niemals. Sie bildet mit Aetzkali, von dem sie durch Essigsäure abgeschieden wird, eine Seife. Wird sie getrocknet und bis 130° C. = 266° Fahr. erhitzt, so schmilzt der auf diese Weise abgeschiedene Firniss und ist nach dem Erkalten braun, zähe und (jetzt) löslich in Alkohol, Aether und Terpentinöl in allen Verhältnissen. Aus Boussingault's Abhandlung erhellt nicht, ob, um diese Veränderung zu bewirken, sie vorher in Aetzkali aufgelöst werden müsse, obgleich er von einer merkwürdigen Modification spricht, die durch Aetzkali bewirkt werde. Die Zusammensetzung des reinen Firnisses (A) und des Harzes oder modificirten Firnisses (B) ist folgende, wobei die erste Analyse das Mittel von 3, die zweite von 2 Analysen ist.

	A.	B.	Ber.
Kohlenstoff	71,766	71,25	71,825
Wasserstoff	9,633	10,30	9,381
Sauerstoff	18,600	18,45	18,794
	99,999	100,00	100,000.

Die dritte Columne ist nach der Formel $C_{40} H_{32} O_8$ berechnet, welche sehr gut mit den Analysen des Firnisses übereinstimmt. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass das Harz durch eine etwas verschiedene Formel dargestellt werden sollte.

Der Pastofirniss wird in der Nähe von Quito aus dem Hochlande von Macao, auf dem östlichen Abhange der Anden, gebracht, von dem die Gewässer zu dem Amazonenflusse herabfliessen. Es ist weiter nichts über denselben bekannt, als dass er vegetabilischen Ursprungs ist, da die Indianerstämme, von denen er erhalten wird, immer noch unabhängig sind. Die Abweichung seiner Eigenschaften beim Schmelzen lässt die

*) *Ann. de Chim. et de Phys. Bd. XVI, p. 216.*

Annahme nicht zu, dass er mit dem Berengelit identisch sei. Aber auch schon eine Entfernung von 20 Breitengraden zwischen den Orten, von denen jeder von beiden Körpern kommt, reicht hin, um einen gemeinschaftlichen Ursprung höchst unwahrscheinlich zu machen.

Es wird nicht uninteressant sein, hier eine vergleichende Zusammenstellung der Formeln zu geben, durch welche die verschiedenen Harze, deren Analysen bisher angegeben worden sind, dargestellt werden können.

Harz von der Wurzel von *Arbre a Brai*	$C_{36}H_{30}O$ Dumas.
Animeharz	$C_{40}H_{33}O$ Laurent.
Fossiler Copal	$C_{40}H_{32}O$
Elemiharz	$C_{40}H_{32}O_2$ Rose.
Colophonium (Pininsäure u. Silvinsäure)	$C_{40}H_{30}O_4$ Liebig und Trommsdorf.
Pastofirniss	$C_{40}H_{32}O_8$ Boussing.
Berengelit	$C_{40}H_{31}O_8$? oder $C_{41}H_{31}O_8$
Middletonit	$C_{40}H_{22}O_2$
Guyaquillit	$C_{40}H_{26}O_6$
Retinasphaltharz (Retinsäure)	$C_{40}H_{27}O_6$? oder $C_{42}H_{28}O_6$
Gummiguttä	$C_{40}H_{24}O_8$? oder $C_{48}H_{29}O_{10}$
Eblanin	$C_{40}H_{20}O_8$? $C_{42}H_{18}O_8$ Apjohn u. Gregory.

In diesen Formeln, die wegen der Natur der Substanz alle für die Zukunft Verbesserungen unterworfen sein mögen, sehen wir ein Verfahren, wenigstens annäherungsweise alle analysirten Harze (eins ausgenommen) durch Mengen darzustellen, bei denen die des Kohlenstoffes constant ist. Es würde ein sehr schöner allgemeiner Ausdruck sein, der in der Form von $C_{40}H_{32} - x\,Ox + y$ die Zusammensetzung aller oder einer grossen Gruppe von Harzen darstellen würde. Unsere Data sind jedoch noch nicht hinreichend ausgedehnt, um uns in Stand zu setzen, eine entschiedene Meinung darüber zu bilden. Später will ich in einer Abhandlung die Zusammensetzung einiger anderen Harze geben und diesen Punct weitläufiger betrachten, da diess am Schlusse gegenwärtiger Abhandlung nicht angemessen sein würde.

XVII.

Ueber den Kaolin oder die Porcellanerden.

Von

ALEXANDER BROGNIART.

(Compt. rend. T. VII, p. 1085.)

§. 1. ***Mineralogische und chemische Bestimmung der Kaoline.***

Die erdige Substanz, welche man *Kaolin* nennt, ist keine bestimmte Mineralspecies. Man kann keine strenge und genaue Definition davon geben, man kann daher die Körper, welche der Gegenstand nachfolgender Beobachtungen und Untersuchungen sind, nur bezeichnen, indem man ein Verzeichniss derer giebt, die man als *normale Kaoline* betrachten kann.

Als Typus dieser Kaoline werden wir die erdigen Substanzen annehmen, welche als plastischer und unschmelzbarer Theil in die Zusammensetzung des Teiges für hartes Porcellan eingehen, z. B. für das von Sèvres, Limoges, Meissen, Berlin, Wien etc. Es sind diess Substanzen, die man sehr gut kennt; man nimmt an, dass sie unter sich die grösste Analogie besitzen. Die gemeinschaftlichen Eigenschaften, welche sie darbieten, werden uns dazu dienen, die Kaoline zu charakterisiren.

Indessen sind die Mineralmassen, denen man den Namen des Kaolins ertheilt, verschieden, und es giebt 2 Arten dieser Verschiedenheit. Die eine grobe und leicht sichtbare bildet damit wirkliche zusammengesetzte Felsarten; die andere feine und nicht sichtbare verleiht diesen einen Anschein von Einfachheit.

Es ist nun klar, dass man die wahren Eigenschaften des Kaolins nicht in der ersten Varietät suchen darf, sondern vielmehr in der feinen thonartigen, welche man durch Schlämmen trennt und welche eine gewisse Gleichartigkeit darbietet.

Man sieht sogleich, dass, je nachdem man dieses Schlämmen ausführt und nach der Zeit, während welcher man es fortsetzt, die getrennte thonige Masse noch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen muss, je nach dem Gemenge, welches man bearbeitet hat.

Wir wollen nun *Kaolinfels* die Mineralmasse nennen, die sich in der Natur aus mehreren Bestandtheilen zusammengesetzt findet, von denen einer der *Kaolin* ist, nämlich der durch das sorgfältigste Schlämmen von der Masse getrennte Thon.

Dieser feine Thon indessen lässt uns noch nicht die wahre Natur des Kaolins erkennen. Immer bleibt er ein Gemenge, welches auch die vollkommensten mechanischen Hülfsmittel nicht zerstören können. Man muss zu kräftigeren Hülfsmitteln seine Zuflucht nehmen, zu der Wirkung von Alkalien und Säuren, um aus diesen kaolinischen Erden die Verbindung abzuscheiden, welche die Chemiker als den *wahren Kaolin* anerkennen.

Die Analyse der Kaolinerde, welche durch geeignetes Schlämmen vom Kaolinfels getrennt ist, giebt eine empirische Zusammensetzung dieser Erde, welche ihre Eigenschaften für den Gebrauch, den man von ihr machen will, kennen lehrt. Die Analyse des Kaolins oder des Thonerdesilicats, das in dieser Erde enthalten, kann allein über die wahre Zusammensetzung dieses Silicats Aufschluss geben.

Die erstere ist eine hinreichende *empirische Analyse*, vielleicht die einzig anwendbare für die technische Anwendung. Die zweite ist eine *rationelle Analyse*, der Wissenschaft und allen ihren Speculationen von Nutzen. Diese letzte Substanz war es und musste es sein, welche bei den chemischen Untersuchungen über den Kaolin allein analysirt worden ist; diese rationelle Analyse wurde durch Forchhammer eingeführt und später von Boase, Berthier, Malaguti u. A. befolgt. Es ist die einzige, welche bis jetzt in dem Laboratorium von Sèvres ausgeführt worden ist. Wenn der Körper, dessen Geschichte hier mitgetheilt werden soll, so gut charakterisirt und bestimmt ist, wie seine heterogene Natur zulässt, so müssen wir seine Zusammensetzung bestimmen, indem wir zuerst die Analysen aller Kaoline zusammenstellen, denen man unserer Charakteristik nach diesen Namen ertheilen kann, und sodann aus diesen Analysen die allgemeinen Resultate oder Betrachtungen ziehen, welche sie darbieten können.

Der grösste Theil dieser Analysen ist unter meinen Augen in dem Laboratorium der königl. Porcellanmanufactur zu Sèvres angestellt worden, anfangs von Hrn. Laurent, welcher zwei Jahre in diesem Laboratorium gearbeitet hat, sodann von Hrn. Malaguti, der zu den ausgezeichnetsten Chemikern gezählt werden wird, welche dieses Institut geschmückt haben.

Dieser Gelehrte hatte die Güte, über einige meiner Ideen, die er bedeutend erweitert hat, eine umfassende Arbeit über den

Kaolin und Feldspath anzustellen, eine Arbeit, deren Resultate einen der wichtigsten Theile dieser Denkschrift ausmachen und ohne welche dieselbe nur ein rein geologisches und technisches Interesse haben würde.

Die folgende Tafel, welche ein Auszug aus der allgemeinen Tafel ist, in welcher alle zuverlässigen Analysen des Kaolins vereinigt sind, bietet nur die wichtigsten dar, die in dem Laboratorium von Sèvres von den genannten Gelehrten ausgeführt worden sind *).

*) In dieser Tafel musste man die *rationellen* und *empirischen* Analysen unterscheiden. In den rationellen, welche auf die grösste Anzahl der in Sèvres analysirten Kaoline angewendet worden sind, gaben die beiden ersten Colonnen nur den kieselsauren und Thonerdegehalt von 100 Th. Thon, welcher durch Auflösen aus gewaschenem Kaolin ausgezogen ist. Die vorletzte Colonne zeigt den kaolinischen Thon, Th.; Wasser, W., und den unlöslichen Rückstand, R.; ebenfalls aus 100 Th. gewaschenem Kaolin.

Tabelle über die Zusammensetzung der verschiedenen Kaoline.

Tabelle über die Zusammensetzung der verschiedenen Kaoline.

Oele.	Kiesels.	Thon-erde.	Magne-sia od. Kalk.	Kali od. Natron.	Sum-me.	Wasser etc.	Analytiker.
Frankreich.							
St. Yrieux b. Limoges, im Ganzen od. durch geringes Schlämmen.	47	37	—	K. 2,5	87,5	13,1	Berthier 1824.
	43	40	III. 0,3	—	86	14	Berthier 1835.
— Thon eines thonigen Kaolins, Mittel aus 10 Versuchen	54	42,6	0,7	K. 2,1	99,4	Wasser nicht beachtet.	Lab. v. Sèvres, Laurent u. Malaguti.
— Thon eines kieseligen Kaolins. Mittel aus 3 Versuchen	54,8	42	0,6	K. 2,6	100	— —	— —
La Housscha bei Bayonne.	57,3	42,6	—	—	99,9	23%	Berthier, *Ann. des Mines T. 62. 1835.*
	56,2	43,7	—	K. 0,1	100	14%	Lab. v. Sèvres, Malaguti No. 181.
Marcus (Ariége)	57,65	43,35	—	—	—	Th. 45. W. 13. R. 42.	— — No. 197,26.
England.							
St. Stephen in Cornwallis	54,52	43,46	0,34	K. 1,68	—	— —	— — No. 201.
— gewaschen	54,3	43,2	—	K. 1,6	—	— —	Laurent No. 116.
— erste Partie	66	34	—	—	—	Th. 70. W. 9. R. 21.	Malaguti No. 197,20.
Italien.							
Chiesi (Elba)	58,28	41,72	—	—	—	Th. 76. W. 13. R. 11.	— — No. 197,14.
Borgmanero (Piemont)	53	47	—	—	—	Th. 43. W. 9. R. 48.	— — No. 197,15.
Deutschland.							
Baiern.							
Rama bei Passau	53,15	46,85	—	—	—	Th. 75. W. 16. R. 9.	— — No. 197,4.
Auerbach	52,44	47,56	—	—	—	Th. 61. W. 12. R. 28.	— —
Sachsen.							
Schletta bei Meissen	65	35	—	—	—	Th. 58. W. 9. R. 34.	— — No. 197,3 u. 31.
Zettlitz	56	44	—	—	—	Th. 55. W. 10. R. 35.	— —
Saalkreis.							
Morl bei Halle	53,72	46,18	—	—	—	Th. 47. W. 9. R. 44.	— — No. 197,29.
Ungarn.							
Prinzdorf	64	36	—	—	—	Th. 42. W. 7. R. 52.	— — No. 197,6.
Russland.							
Zisansky bei St. Petersburg	38	62	—	—	—	Th. 74. W. 23. R. 2.	— — No. 197,9.

§. 2. *Mineralogischer Ursprung des Kaolins.*

Die Kaoline sind für uns veränderte Felsarten, welche nicht mehr vollständig die mineralogischen Charaktere zeigen, die sie im Moment ihrer Entstehung besassen. Sie gehen, meiner Meinung nach, aus vollkommenen Mineralspecies hervor, welche mehr oder minder zersetzt sind; sie haben weder Homogenität noch krystallinische Form, die einzigen Kennzeichen, welche mit der bestimmten Zusammensetzung eine wirkliche Mineralspecies constituiren können.

Welches sind die Mineralspecies, aus denen die Kaoline entstehen? Welche Veränderungen erleiden dieselben, um in Kaolin umgewandelt zu werden? Welches können die Ursachen dieser Veränderung sein?

Diese 3 Fragen wollen wir zu beantworten versuchen.

Man betrachtet den Kaolin, wie ich ihn bezeichnet habe, als Resultat einer Zersetzung des Feldspaths oder einer Felsart, in der dieses Mineral die Basis oder den vorherrschenden Theil bildet. Zwei Classen von Beobachtungen und Versuchen mussten dahin führen, diese Meinung zu prüfen.

1°. Die Beziehung des Kaolins zum Feldspath und der unmerkliche Uebergang dieses Minerals in diese Erde;

2°. die chemische Analyse, welche im Kaolin die Elemente des Feldspaths nachweisen muss, bis auf diejenigen, welche durch die Zersetzung daraus entfernt worden sind.

Diese beiden Wege führen nicht immer mit derselben Sicherheit zum Ziele. Der zweite bietet, wie man sehen wird, viele Schwierigkeiten dar; der erste indessen erscheint uns so sicher, so klar, dass wir gezwungen werden, zu glauben, bei dem zweiten Wege böten sich einige Erscheinungen dar, welche wir noch nicht zu erforschen vermochten.

1. Man weiss seit langer Zeit, dass die normalen Kaoline sich nur in den Krystallisationsterrains finden, welche aus Granit, Eurit und Gneis bestehen, und zwar einzig in den Felsarten, welche *alkalischen Feldspath* enthalten, derselbe sei blätterig oder derb.

Die Pegmatite, Felsarten, die namentlich aus Quarz und blätterigem Feldspath bestehen, zeigen die am besten charakterisirten und schönsten Kaoline, welche fast allein in den Fabriken angewendet werden, die das schönste Porcellan liefern.

In diesen Felsarten, und namentlich in den letzteren, kann man die successive Zersetzung des blättrigen, derben und zuweilen durchsichtigen Feldspathes verfolgen, wie er übergeht in Feldspath, der noch immer blättrig, aber undurchsichtig, weiss und zerreiblich ist, und endlich in milchweissen erdigen Kaolin und dabei noch zuweilen die bei dem Feldspath so bekannte blättrige Structur zeigend. — Ja man hat sogar Feldspathkrystalle gesehen, welche in ihrer Structur durchaus keine Veränderung erlitten hatten, dabei aber vollständig in Kaolin umgewandelt waren.

Die Kaolingruben von Aue bei Schneeberg, welche lange Zeit das Material zu dem schönen sächsischen Porcellan darboten, liefern Beweise von dem Ursprunge des Kaolins aus dem Feldspathe, welche mir von der höchsten Evidenz scheinen. Als Beleg hierzu will ich nur ein Stück amorphen, röthlichen, kaum durchscheinenden Quarz anführen, in dem sich mehrere Höhlungen befinden. Diese Höhlungen sind nicht unregelmässig, sondern sie entsprechen sehr genau und bestimmt Krystallen, welche einer sehr bestimmten Varietät des Feldspaths angehören. Die Krystalle des Minerals jedoch, welche diese Höhlungen ausfüllten und um welche der Quarz sich gebildet hat, sind an Ort und Stelle verändert und in Kaolin umgewandelt. Dieser röthliche pulverige Kaolin füllt noch zum Theil die Höhlungen in diesem schönen Probestück aus.

Der Ursprung des Kaolins kann unter solchen Umständen nicht zweifelhaft sein. Mir scheint es klar, dass es eine chemische Veränderung des Feldspathes ist, eine Veränderung von ganz verschiedener Natur von der der wirklichen und vollständigen Afterkrystalle. Es bleibt von dem urprünglichen Mineral nichts zurück als die Form, welche seinen Ursprung verräth, und die Elemente (freilich unvollständig, da es nicht eine einfache Desaggregation der Theile ist), welche ihn beweisen.

Man findet in der Natur Beispiele von Veränderungen, welche denen des Kaolins ähnlich sind. Die Leucite ändern sich unter Verlust ihres Kaligehaltes in eine Art von Kaolin um. Das Glas selbst verliert, lange Zeit den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt, ebenfalls sein Kali und wandelt sich dabei, wie man durch Hrn. Dumas weiss, in eine perlfarbige dem Kaolin analoge Masse um. Man bemerkt, dass es nur Al-

kalien enthaltende Mineralien sind, welche diese Art von Zersetzung darbieten. Bei einer anderen Gelegenheit werden wir auf diesen Gesichtspunct zurückkommen.

2. Analyse. Während die Thatsache, dass der Kaolin seinen Ursprung aus dem Feldspath nimmt, durch die mineralogischen Beobachtungen in einer grossen Anzahl von Fällen, wenn nicht in allen, evident bewiesen zu sein scheint, handelt es sich jetzt darum, die Einwürfe der Chemiker gegen diese Entstehung zu heben, welche die grosse Anzahl der Thonsilicate anführen, welche die verschiedenen Kaolinarten enthalten, verglichen mit der einfachen Zusammensetzung aller kalihaltigen Feldspathe.

In dieser ersten Denkschrift will ich nur die verschiedenen Ansichten, diese Umwandlung zu erklären, anführen.

Man kann 3 Arten der Umwandlung annehmen, welche entweder getrennt oder gleichzeitig stattgefunden haben.

Bei der ersten derselben können die Kalisilicate, welche dem Feldspathe durch Ursachen, die wir später untersuchen wollen, entzogen sind, *verschiedene Formeln* gehabt haben, und die Kaoline, welche daraus hervorgegangen, werden, obgleich sie denselben Ursprung besitzen, dennoch Thonsilicate von sehr abweichender Zusammensetzung darbieten können. Es werden diess verschiedene Zersetzungen desselben Körpers unter verschiedenen Einflüssen sein, aber ohne Afterkrystallisation, d. h. ohne Hinzutreten eines fremden Elementes.'

In dem zweiten Falle, welcher mir einer der annehmbarsten zu sein scheint, kann die Ursache, der chemische Einfluss, welcher dem Feldspath sein Kali mit mehr oder weniger Kieselerde entzogen hat, eine neue Quantität dieses Körpers als Quarz oder als Kiesel (ich halte diess nicht für gleichbedeutend) hinzugebracht haben.

Es würde diess eine partielle Afterkrystallisation sein, wie sie die Natur so häufig und in dem Feldspathe selbst darbietet, welcher sich zuweilen ohne Veränderung seiner Form, aber fast ganz verwandelt zeigt in Steatit, glimmerigem Sand *(sable micacé)* und selbst in Zinn.

Der dritte Fall, welcher einigen Chemikern der häufigste und der wahrscheinlichste zu sein scheint, mir aber, der ich so viele Kaoline gesehen habe, ganz im Gegentheile der sel-

tenste, ist der, dass man annimmt, es gäbe Kaolin, welcher nicht aus dem Feldspathe entstanden sei, sondern aus anderen Thonsilicate enthaltenden Mineralien.

Ich sage nicht, dass die Kaoline, welche in zusammengesetzten feldspathhaltigen Felsarten entstanden sind, z. B. im eigentlichen Granit, dem Gneis, Diorit, Porphyr und andern, nicht einige Elemente aus den Mineralien dieser Felsen aufgenommen haben könnten, welche alkalihaltig, wie der Glimmer, eisenhaltig, wie der Amphibol im Diorit, durch dieselben Einflüsse und in demselben Augenblicke verändert worden sind wie der Feldspath.

Beispiele dieser Thatsache besitzen wir zu Saint-Yrieux, Cambo, Passau u. s. w. in den vollkommen erdigen, rothen und schmierigen Gneisarten durch die Zersetzung des Glimmers; denn man findet zu Saint-Yrieux Körnchen von schwarzem Glimmer, mitten in kaolinischer Felsmasse. — Man findet Kaoline von mehr oder minder tiefem Grün, welche durch unmerkbare Uebergänge in der Zersetzung sich an schieferigen Diorit, der sie begleitet, angeschlossen haben.

Aber reine Kaoline, normale, entstehen nur aus blättrigem Feldspath des Pegmatits, diesem meist weissen quarz- und feldspathhaltigen Gestein, das nur in einzelnen zerstreuten Blättchen Glimmer enthält.

§. 3. *Felsarten.*

(Der dritte Paragraph handelt von dem Vorkommen der kaolinischen Felsarten und ist fast nur von geologischem Interesse, kann daher hier füglich gänzlich übergangen werden, namentlich da Hr. Brogniart die dazu gehörigen Karten noch nicht mitgetheilt hat.)

XVIII.

Analyse der Kohlensäure.

Von

J. W. DÖBEREINER.

Pearson's Methode, die Kohlensäure zu analysiren, oder zu beweisen, dass das Radical dieser Säure Kohlenstoff sei, hat als Collegienexperiment mich nie recht befriedigt. Schneller, sicherer und in grösserer Menge stellt sich dieses Radical

dem Auge dar, wenn man ganz wasserleeren höchst fein zertheilten kohlensauren Kalk (geschlämmte Kreide) in einer Probirröhre mit klein zerschnittenem Natrium so in Berührung setzt, dass letzteres auf seiner ganzen Oberfläche mit der kohlensauren Verbindung umgeben und bedeckt ist, und dann das Ganze über der Flamme einer Spirituslampe erhitzt. Nach wenig Secunden erfolgt eine Verpuffung mit Lichtentwickelung ohne Fulmination und ohne Gefahr für den Experimentator. Die verpuffte Masse erscheint nun völlig schwarz, braust beim Uebergiessen mit Wasser, was von einer kleinen Menge sich entwickelnden Wasserstoffgases herrührt, und hinterlässt bei nachheriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine nicht unbedeutende Menge höchst fein zertheilter Kohle, welche, nachdem sie auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet worden, beim Erhitzen auf Platinblech vollständig glühend verbrennt.

Zur Ausführung dieses Collegienexperiments ist ein Zeitraum von höchstens 10 Minuten erforderlich. Kohlenoxydnatrium wird in jenem Processe nicht gebildet, man darf also annehmen, dass das Radical der Kohlensäure nicht Kohlenoxyd — wie Liebig meint — sondern Kohlenstoff sei.

XIX.

Chemische Apparate.

Hr. Mechanicus G. A. Müller in Leipzig (Nicolaistrasse No. 527), dessen Arbeiten sich durch Genauigkeit und billige Preise auszeichnen, hat sich auf Veranlassung der Red. vorzugsweise der Herstellung chemischer Apparate nach den besten Mustern zugewendet und hält ein Lager von solchen Apparaten vorräthig, das in jeder Beziehung empfohlen werden darf. Insbesondere ist auch der vollständige Apparat zur organischen Elementaranalyse durch Hrn. M. sofort zu erhalten.

Die Preise einiger der vorzüglichsten Gegenstände sind folgende:

Waagen, die Mittelaxe auf Achat ruhend, welche $\frac{1}{2}$ Milligr. bei 200 Grm. Belastung angeben, in Glaskasten 50—60 Thlr.

Dergl. bei 50 Grm. Belastung 1 Milligr. angebend, in Glaskasten 25—30 Thlr.

Dergl. ohne Arretirung und Glaskasten 20 — 25 Thlr.

Dergl. für kleinere Belastungen, besonders für Studirende, 10 — 5 Thlr.

Tarirwaagen von 5 — 10 Thlr.

Handwaagen mit Schalen von Argentan

4 — 5 — 6 — 7 — 8 — 9 — 10 Zoll lang

---

1 Thlr. 1½ Th. 1⅔ Th. 1¾ Th. 2 Th. 2¼ Th. 2½ Thlr.

Dergl. mit Messingschalen 4—10 Zoll, 16 Gr. — 1 Thlr. 16 Gr.

Grammengewichte (sehr genau justirt) ein Satz von 5 Hectogr. bis 1 Milligr., die grösseren Stücke aus Messing, die kleineren aus Platin, in Futteral 12 Thlr.

Dergl. von 1 Hectogr. bis 1 Milligr. 8 Thlr., von 1 Gr. bis 1 Milligr. 6 Thlr.

Dergl. von 5 Decagr. bis 1 Milligr. von Argentan, 5 Thlr.

Medicinalgewichte, *Cirilgewichte*, der Satz von 2 Thlr. 12 Gr. — 4 Thlr. 12 Gr.

Berzelius'sche Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge von Messing, mit vollständigem Stativ, 4 — 5 Thlr.

Löthrohrlampen nach Berzelius, 1 — 2 Thlr. Dieselben zum Zusammenlegen 2 Thlr. 12 Gr. — 3 Thlr.

Spirituslampen von Glas, mit aufgeschliffener Messingfassung, 4 — 20 Gr.

Dgl. ganz von Glas 8 — 20 Gr.

Löthröhre von Argentan mit Platinspitzen und elfenbeinernen Mundstücken 2 Thlr. — 2 Thlr. 12 Gr. *Dgl.* von Messing, an der Spitze mit Platin belegt, 1 Thlr. 4 Gr — 1 Thlr. 16 Gr.

Dgl. zum Zusammenschieben von Argentan und Messing, mit Platinspitzen, 1 Thlr. 12 Gr. — 2 Thlr. 12 Gr.

Löthrohrspitzen, gebohrte, 20 Gr.

Reagentienkasten zum Löthrohrapparate 1 Thlr — 1 Th. 12 Gr.

Mineralogische Bestecke mit Löthrohrapparat 10 — 12 Thlr. Vollständiger bis zu 20 Thlr.

Luftpumpen, kleinere, von 6 Thlr. bis 8 Thlr.

Dgl. zur organischen Analyse, zum Aufschrauben, 7 Thlr. — 10 Thlr.

Dgl. mit dem von Erdmann und Marchand beschriebenen Stickstoffapparate versehen, 10 Thlr. — 12 Thlr.

Gasometer von Kupfer mit 3 Hähnen, lackirt, von 12 — 20 Thlr.

BOOK

TIGH

BOUND

GHTLY

Dgl. von starkem Blech, lackirt, 9—12 Thlr.

Gasmaasse mit Schieber, von beliebigem Inhalt, 1 Thlr. 12 Gr. — 2 Thlr.

Pneumatische Wannen von lackirtem Blech, mit beweglicher Brücke, 1 Thlr. — 2 Thlr. 8 Gr.

Dgl. von Glas, in Eisen gefasst, 2—5 Thlr.

Dgl. eiserne, für Quecksilber, mit Cylinderhalter, 3—5 Thlr.

Hähne von Messing 1 Thlr. 12 Gr. — 2 Thlr.

Dgl. kleinere 16 Gr.

Pincetten von Stahl, Argentan, Messing, mit Platinspitzen oder Elfenbeinspitzen, 8 Gr. — 1 Thlr. 16 Gr.

Korkbohrer nach Mohr, von Messing, der Satz von 12 Röhren, 1 Thlr. 8 Gr.

Dieselben, kleiner, 16 Gr.

Gahn'sche Hand von Buchsbaum oder Ebenholz 12 Gr. — 20 Gr.

Hohlmasse, vom Liter bis Deciliter.

Getheilte Glocken von beliebigem Inhalte 1—3 Thlr.

Filtrir- und *Aussüssgestelle* in mehreren Formen, von Buchen- oder Buchsbaumholz, 12 Gr. bis 2 Thlr.

Glocken- und *Cylinderhalter* von 12 Gr. — 2 Thlr. 16 Gr.

Gestelle mit Probircylindern, Maassstäbe etc. sind in verschiedenen Formen und Maassen vorräthig.

Grössere Luftpumpen, Elektrisirmaschinen, galvanische Apparate werden auf Bestellung gefertigt.

Ausserdem sind durch Hrn. Müller Glasapparate aller Art in sehr guten Formen zu erhalten.

XX.

Literarische Nachweisungen.

Archiv d. Pharm. etc., von R. Brandes u. H. Wackenroder. März 1839.

Versuche über die Darstellung eines Antimonschwefelsalzes zur Bereitung des Kermes. Von Kohl.

Ueber Jodantimon. Von Brandes u. Böttger.

Ueber Zinc. hydrocyanic. u. Zinc. oxydat. Von Geiseler.

Ueber die Zersetzungsproducte des schwefelsauren Chinins durch erhöhte Temperaturen. Von Jonas.

Chem. Analyse der Salzsoole zu Salzungen im Herzogth. Meiningen (Fortsetzung). *Von Wackenroder.*

XXI.

Ueber das erhalten des Quecksilbersublimats zu Eiweiss und Käsestoff *).

Von

Dr. L. ELSNER,

Lehrer der Chemie am königl. Gewerbeinstitut zu Berlin.

Obgleich schon lange bekannt war, dass verschiedene Metallsalze, mit Lösungen von Eiweiss in Wasser vermischt, eigenthümliche Niederschläge geben, so war doch die chemische Kenntniss von der Natur dieser Verbindungen sehr ungewiss und schwankend. Bis in die letzte Zeit wurden sie theils für Verbindungen der Metallsalze mit Eiweiss, theils für Verbindungen der respectiven Oxyde mit Eiweiss gehalten. Wie wichtig deren genauere Kenntniss nicht allein für Chemie, sondern auch für Toxikologie und Physiologie sei, leuchtet ein. Bei der ziemlich bedeutenden Anzahl dieser Verbindungen und der nicht geringen Schwierigkeit bei der chemischen Untersuchung derselben kann deren Kenntniss auch nur nach und nach vorschreiten. In der neuesten Zeit ist das Verhalten des schwefelsauren **) Kupferoxydes und des essigsauren Bleies zu mehreren thierischen Stoffen ***) durch eine grosse Anzahl von Thatsachen genau erforscht worden durch Mitscherlich d. J.; aus welchen Untersuchungen zugleich die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen hervorgeht.

Unter allen den Niederschlägen, die durch Metallsalze in Auflösungen des Eiweisses in Wasser entstehen, hat wohl keiner eine grössere Bedeutsamkeit erlangt als der Niederschlag, den Quecksilbersublimat damit hervorbringt, und dessenungeachtet ist seine chemische Zusammensetzung bis in die letzte Zeit von verschiedenen Chemikern auch verschieden angegeben worden.

Nach Berzelius †) und Bostock ist der Niederschlag eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Eiweiss, nach Orfila eine Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorür. Diese verschiedenen Angaben zu prüfen unternahm Ferdinand

*) Vgl. d. J. Bd. 16, 146 u. 383.

**) Poggend. Annal. XL, S. 106 – 133.

***) Müller's Arch. f. Anat. 1836, S. 298.

†) Berzelius Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler, Bd. IV, S. 68.

Rose *) eine Untersuchung über die Verbindung des Eiweisses mit Metalloxyden, wobei er vorzugsweise die Verbindung des Quecksilberchlorids mit Eiweiss berücksichtigte. Aus diesen Untersuchungen ergab sich als Endresultat, dass der Niederschlag, der durch Quecksilberchlorid in wässerigen Eiweisslösungen entsteht, keine Verbindung dieses Haloïdsalzes mit Eiweiss sei, sondern nur eine Verbindung des Quecksilberoxydes mit Eiweiss. — Die chemische Zusammensetzung dieses Niederschlages schien demnach völlig bestimmt und unbezweifelt. Da trat Lassaigne **) mit einer Abhandlung auf, in welcher als Endresultat sich herausstellt, dass der durch Sublimat in Eiweisslösungen gebildete Niederschlag eine Verbindung sei von unverändertem Sublimat mit Eiweiss, wie schon 1823 durch Chautourelle ausgesprochen worden sei, übereinstimmend mit den Ansichten von Berzelius und Bostock. Orfila's Ansicht wird übrigens auch in dieser Abhandlung widerlegt, wie schon von Berzelius und F. Rose geschehen war. Die Verschiedenheit der Ansichten über die Zusammensetzung des Niederschlages läuft demnach darauf hinaus, dass er noch immer von einigen Chemikern als Verbindung des unveränderten Chlorids mit Eiweiss, von anderen als Verbindung des Quecksilberoxyds mit Eiweiss betrachtet wird, da die Orfila'sche Ansicht als beseitigt anzusehen ist. Um endlich über diesen Gegenstand in's Klare zu kommen, unternahm ich noch einmal die Untersuchung dieses Niederschlages und fand bald, dass sowohl die eine als die andere Ansicht der Chemiker ihre Gültigkeit habe, je nachdem, was einfach genug ist, der Niederschlag noch nicht hinreichend oder völlig hinreichend mit destillirtem Wasser ausgesüsst worden war.

Ist demnach der Niederschlag nicht hinreichend ausgesüsst, so wird er bei der Analyse natürlich Quecksilberchlorid zeigen, ist er aber hinlänglich mit destillirtem Wasser ausgesüsst, so enthält er, wie schon F. Rose beobachtete, nur Quecksilberoxyd und kein Chlorid. Freilich ist das Aussüssen des Niederschlages eine gar lange dauernde Operation, die jedoch durch Anwendung der Berzelius'schen Waschflasche bedeu-

*) Poggend. Annal. Bd. XXVIII, S. 132 ff.

**) D. J. 11, 215.

tend erleichtert wird. Die Untersuchung wurde auf nachstehende Weise ausgeführt:

Es wurde Eiereiweiss mit destillirtem Wasser angerührt und mit einem Ueberschusse von Quecksilberchloridlösung gefällt. Der Niederschlag setzt sich bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels gut ab, die Flüssigkeit wird aber nie klar und geht trübe durch das Filter, hat man versäumt, auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen; Erscheinungen, wie sie von F. Rose bei seinen Untersuchungen schon wahrgenommen worden sind und die bei den Arbeiten von Mitscherlich d. J. eben so angeführt werden. Dieser schneeweisse käseartige Niederschlag wurde auf ein Filter gegeben und mittelst Anwendung der Waschflasche mit destillirtem Wasser ausgesüsst. Die ersten Abwaschflüssigkeiten zeigen stark die Reaction auf Quecksilberchlorid, allein nach langem Aussüssen werden die Reactionserscheinungen immer schwächer und man gelangt doch endlich dahin, dass *weder* salpetersaures Silber *noch* Hydrothionammoniak Reactionen zeigen. — Die letzten so geprüften Abwaschwasser zeigten durchaus keinen Gehalt mehr weder an Salzsäure noch an Quecksilber.

Der Niederschlag hatte bei diesem langandauernden Aussüssen sein äusseres Ansehen nicht bedeutend verändert, er hatte seine weisse Farbe behalten und war nur körniger geworden. J. L. Lassaigne hat den oben erhaltenen Niederschlag nur durch 12 Stunden ausgesüsst, allein diese Zeit genügt nicht, um den Niederschlag in die weiter unten beschriebene Verbindung umzuändern. Mit diesem Niederschlage, der demnach noch Chlorid enthielt, da die Waschwässer, wie angegeben wird, noch Reactionen mit Hydrothionammoniak und salpetersaurem Silber zeigten, hat Lassaigne seine weiteren Untersuchungen angestellt. Ein einfacher Versuch wird zeigen, dass die Verbindung, welche Lassaigne erhielt, eine ganz andere war als diejenige, welche durch *völliges* Aussüssen erhalten wurde. — Der feuchte Niederschlag nach Lassaigne löst sich leicht auf, wenn er mit Lösungen von alkalischen Chlorüren, Bromüren oder Jodüren geschüttelt wird; allein der von mir erhaltene *völlig* ausgesüsste feuchte Niederschlag löste sich *nicht im mindesten* in den obengenannten Verbindungen; ja, als ein Antheil der mit dem Niederschlage in Berührung ge-

wesenen Lösungen filtrirt und der freiwilligen Verdunstung in Uhrgläsern überlassen worden war, so krystallisirten die alkalischen Chlorüre, Bromüre und Jodüre mit ihrer ihnen eigenen Krystallform heraus, wobei der offenbar nur durch das Schütteln mechanisch aufgenommene geringe Antheil des Niederschlages sich als eine wolkige Trübung in der Richtung der Axe der Würfelkrystalle zu erkennen gab, wohin er durch die Krystallisationskraft gleichsam zurückgedrängt worden war, wie wir etwa eine ähnliche Erscheinung an dem in Thonschiefer auskrystallisirenden Chiastolith haben. — Es können auch demnach die anderen von Lassaigne für seine Verbindung angegebenen Erscheinungen nicht bei dem völlig ausgesüssten Niederschlage stattfinden. — Ich gehe daher sogleich zu dem chemischen Verhalten des *völlig* ausgesüssten Niederschlages über.

In *Ammoniak* löst sich der feuchte Niederschlag durch Schütteln leicht auf, bei längerem Hinstellen wird die Auflösung grau gefärbt. Rascher geschieht die Zersetzung beim Erhitzen.

In *Kalilösung* ist der feuchte Niederschlag ebenfalls leicht löslich; nach einiger Zeit setzt sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber ab. Die Zersetzung erfolgt schneller beim Erhitzen. Hierbei hatte ich Gelegenheit, dieselbe Erscheinung zu beobachten, die Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie über das Verhalten einer *verdünnten* Lösung von kaustischem Kali zu diesem feuchten Niederschlage anführt: nämlich, dass die Verbindung, mit schwacher Kalilauge übergossen, erst *gelb* und *später* erst, durch Reduction des *Oxydes* zu metallischem Quecksilber, *grau* wird. — Ein Beweis, dass das Quecksilber in dem Niederschlage als *Oxyd* und nicht als Oxydul enthalten ist; man kann diese Einwirkung einer verdünnten Kalilösung auf den weissen Niederschlag sehr gut beobachten, wenn man sich zu diesem Versuche eines Uhrglases bedient.

Essigsäure löst den feuchten Niederschlag leicht. Wird die Auflösung bis zum Kochen erhitzt, so ändert sie sich nicht.

Salzsäure, chemisch rein, von 1,130 spec. Gew. löst die Verbindung mit violettrother Farbe auf, durch Erwärmen geht die Auflösung rascher und vollständig vor sich; die Auflösung lässt sich mit destillirtem Wasser, welches aber dieselbe Temperatur haben muss wie die Lösung, verdünnen, ohne getrübt

zu werden. Beide Lösungen, mit destillirtem Wasser verdünnt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas, welches zuvor durch Hindurchleiten durch eine Mittelflasche gereinigt worden war, zersetzt, gaben zu Anfange die so charakteristisch gelbweissen schwefelbasischen Verbindungen, die erst bei ferner fortgesetztem Hindurchleiten mit schwarzer Farbe in das Sulfuret umgewandelt wurden; ein sicherer Beweis, dass Oxyd und nicht Oxydul in der Verbindung enthalten ist.

Das Verhalten gegen reine Salpetersäure und Schwefelsäure fand ich ganz so, wie es schon früher von Berzelius, Thénard und Hatchett angegeben worden ist *).

Dass die Verbindung Quecksilberoxyd enthält, ist durch obige Versuche dargethan; es ist jetzt zu zeigen, dass der Niederschlag nur eine Verbindung ist aus Quecksilberoxyd und Eiweiss und nicht aus Sublimat und Eiweiss. Ein Theil des feuchten Niederschlages wurde in Essigsäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch *keine* Trübung erfolgte. Der Niederschlag wurde mit chemisch reinem kohlensaurem Natron vermischt, im Platintiegel bis zur Verkohlung erhitzt und nach und nach durch in geringer Menge darauf geschütteten chemisch reinen Salpeter verbrannt. Die mit destillirtem Wasser ausgezogene und mit chem. reiner Salpetersäure neutralisirte Masse gab mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine schwache Trübung. — Dasselbe Verhalten hat F. Rose beobachtet bei seinen Untersuchungen.

Ein anderer Antheil des Niederschlages wurde mit reiner concentrirter Salpetersäure in der Wärme behandelt, die dadurch entstandene gelbe Flüssigkeit von der gelben talgähnlichen Substanz abfiltrirt, mit destillirtem Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Silber geprüft. Auch hierbei zeigte sich nur eine geringe Trübung. — Dieser geringe Gehalt an Chlor, den die beiden zuletzt angeführten Prüfungen nachweisen, hat wohl sicherlich nur seinen Grund in dem geringen Gehalte an Kochsalz, der sich ja nach Berzelius's Analyse **) im Eiweiss vorfindet; da er nicht seinen Grund in dem völlig ausgesüss-

*) Handb. der theoret. Chemie von L. Gmelin. Bd. II. 1829. Artik. Eiweissstoff.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übers. von Wöhler Bd. IV. 1831.

ten Niederschlage haben kann, indem die letzten Waschflüssigkeiten auch nicht eine Spur Reaction auf Chlor zeigten. Es scheint auch, als müsse durch heftig eingreifende Agentien erst die organische Substanz zerstört werden, ehe die Chlorreaction hervortreten kann, indem nur nach den zuletzt angeführten Operationen die Chlorreaction hervortrat, da sie doch bei dem Einwirken der Essigsäure auf die Verbindung nicht zu erkennen war. — Der Niederschlag ist nach *seiner völligen Aussüssung* demnach nur als bestehend anzusehen aus Quecksilberoxyd und Eiweiss. Es war jetzt noch die chemische Zusammensetzung des Niederschlages in bestimmten Verhältnissen nachzuweisen. Die Angaben über die quantitative Zusammensetzung sind eben so verschieden; so giebt Orfila an, die getrocknete Verbindung enthalte 62,22 Theile Eiweiss in 100 Th. Nach Bostock enthält die Verbindung in 100 Th. 88,89 Th. Eiweiss. — Lassaigne fand in der von ihm analysirten Verbindung 93,45 Eiweiss. Lassaigne hat übrigens den Quecksilbergehalt nicht direct gefunden, sondern denselben aus dem Chlor berechnet. — Da hier nur Quecksilberoxyd in der Verbindung war, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, so konnte aus der Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers die Menge des Quecksilberoxydes berechnet werden. Um aber das Quecksilberoxyd als Schwefelquecksilber zu fällen, musste die getrocknete Verbindung erst in einer Säure gelöst werden; nun ist aber eben so bekannt *), dass in den sauren Lösungen, welche entstehen, wenn Fleisch, Fett etc. mit Salpetersäure oder Salzsäure *anhaltend gekocht werden*, durch Schwefelwasserstoffgas Niederschläge sich bilden, welches auch hier stattfinden und so den Gang der quantitativen Analyse, wenigstens auf diese Weise verfahren, unstatthaft machen konnte. Um mich zu überzeugen, ob diese Erscheinung auch hierbei eintreten würde, löste ich Eiweiss in reiner Salzsäure durch Digestionswärme auf, verdünnte mit destillirtem Wasser und liess *anhaltend* einen Strom gereinigtes Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung hindurchgehen; allein es entstand auch *nicht die mindeste Trübung*, daher die quantitative Analyse auf folgende Weise unternommen wurde.

Es wurde 1 Grm. des im Wasserbade scharf getrockneten

*) H. Rose, Handb. d. analyt. Chemie. I. u. II. Bd. 1837.

Niederschlages durch Digeriren mit erwärmter chemisch reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gew. in einer Porcellanschale *völlig* aufgelöst, die Auflösung mit destillirtem Wasser von derselben Temperatur als die salzsaure Lösung verdünnt, filtrirt und die filtrirte Lösung durch einen Strom gereinigtes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. So lange die schwefelbasische gelbe Verbindung noch nicht in Sulfuret übergegangen war, blieb sie suspendirt, sobald aber alles in Sulfuret übergeführt war, setzte sich der Niederschlag sehr gut ab und gab zugleich ein Erkennungsmittel an die Hand, dass die Verbindung völlig durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt war, denn es wurde durch fortgesetztes Hindurchleiten des Gases von nun an nicht die mindeste Trübung erzeugt. Das so erhaltene Schwefelquecksilber wurde völlig ausgesüsst, auf einem gewogenen Filter filtrirt und bei sehr gelinder Wärme so lange getrocknet, bis es bei mehrmals wiederholten Wägungen nichts an Gewicht verlor. Es wurden auf diese Weise erhalten aus 1 Gr. der Verbindung 0,114 höchstes Schwefelquecksilber. Auf Quecksilberoxyd und dann sogleich auf 100 Theile der Verbindung berechnet, giebt die Zusammensetzung des (im Wasserbade) getrockneten Niederschlages zu 10,278 Quecksilberoxyd und 89,722 Eiweiss. Eine zweite Analyse gab auf 1 Gr. 0,120 Schwefelquecksilber. Diese auf Quecksilberoxyd und auf 100 Theile der trocknen Verbindung berechnet, gab 11,192 Oxyd und 88,808 Eiweiss. Bostock fand 88,89 Eiweiss. Die Verbindung entspricht, nach den Atomverhältnissen des Eiweisses und des Quecksilberoxydes berechnet, der Zusammensetzung aus 2 At. Quecksilberoxyd und 3 At. Eiweiss, welches auf 100 Th. der Verbindung giebt: 11,01 Oxyd und 88,99 Eiweiss. Als ich diese Untersuchung schon beendigt hatte, kam mir die Beobachtung von Geoghegan, jedoch nur im Auszuge aus den Ann. d. Pharm. XXIV, S. 36—40, zu Gesicht, welcher auf synthetischem Wege zu demselben Resultate wie ich gelangt ist, indem er nämlich direct aus Quecksilberoxyd und Eiweiss diese Verbindung darstellte.

Die grosse Aehnlichkeit in dem Verhalten des Eiweissstoffes und des Käsestoffes liess auch im Voraus schon die Ansicht zu, dass der Niederschlag, der in Milch durch Quecksilbersublimatlösung entsteht, wohl dieselbe Zusammensetzung haben möchte wie der aus einer Eiweisslösung durch Quecksilberchlorid erhaltene.

Diese Ansicht wurde auch völlig bestätigt. Es wurde völlig abgerahmte Milch in einer Porcellanschale erwärmt und durch einen Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung gefällt; der Niederschlag setzt sich auf diese Weise leicht ab und hat ein weisses käseartiges Ansehen. Er wurde ganz auf dieselbe Weise behandelt wie der Eiweissniederschlag, und alles, was von diesem schon oben angeführt worden ist, gilt auch für ihn. Der Weg, der eingeschlagen wurde, um zu finden, ob Oxyd oder Chlorid in ihm, nach völliger Aussüssung, vorhanden sei, war ganz derselbe, und es ergab sich, dass salpetersaures Silberoxyd auch *nicht eine Spur Salzsäure*, als in der Verbindung enthalten, anzeigte. Es besteht demnach dieser Niederschlag eben so wie der Eiweissniederschlag nach *vollständiger Aussüssung* aus *Quecksilberoxyd* und *Käsestoff*. Die quantitative Analyse, ganz so, wie oben angegeben, ausgeführt, gab in 100 Th. des im Wasserbade getrockneten Niederschlages 11,18 Quecksilberoxyd und 88,82 Käsestoff, auffallend ähnlich der Zusammensetzung des Eiweissniederschlages.

Für Fälle der gerichtlichen Chemie ist Folgendes noch als beachtungswerth anzuführen. Bei Behandlung der Käsestoffverbindung mit Quecksilberoxyd, mit chemisch reiner Salpetersäure, treten die bekannten Erscheinungen ein; wird nun die Verbindung so lange mit der Säure gekocht, bis keine Zersetzung derselben mehr wahrnehmbar ist, die gelbe saure Flüssigkeit von der talgartigen Masse abfiltrirt, mit destillirtem Wasser stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so entsteht ein starker gelber Niederschlag, der sehr leicht für Schwefelarsen gehalten werden könnte, besonders da *längere* Zeit dazu gehört, ehe das dauernd hindurchströmende Schwefelwasserstoffgas die Verbindung völlig zu dem schwarzen Sulfuret zersetzt. — Es ist daher weit sicherer, die käseartigen Niederschläge, die man erhält, wenn Milch oder milchhaltige Flüssigkeiten auf Metallverbindungen geprüft werden sollen, bei Digestionswärme mit chemisch reiner Salzsäure zu behandeln, die so erhaltene Lösung zu verdünnen und mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Ich habe mich nämlich durch Auflösen von absichtlich zu diesem Versuche nach der Angabe von Berzelius dargestelltem reinen und im Wasserbade getrockneten Käsestoff in reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (dessen Auf-

lösung mit destillirtem Wasser stark verdünnt wurde) überzeugt, dass ein durch diese Lösung des Käsestoffes in Salzsäure längere Zeit hindurchgeleiteter Strom gereinigten Schwefelwasserstoffgases auch nicht eine Spur von Fällung erzeugte. Ich muss hier besonders hervorheben, dass zu diesem Versuche die Auflösung des Käsestoffes sowohl wie die des Eiweissstoffes nur bei einer Erwärmung der Säure vorgenommen ward, bei welcher die Säure durchaus nicht in's Kochen kam. — Ueber die Auffindung metallischer Verbindungen in Milch und milchhaltigen Flüssigkeiten gedenke ich in kurzem meine Versuche mitzutheilen.

Lassaigne hat ferner noch gefunden, dass sich der Faserstoff ebenfalls ohne Veränderung mit dem Quecksilberchlorid verbinde; ob aber nicht durch langandauerndes Aussüssen sich der Sublimat aus dieser Verbindung entfernen lasse, ist wohl in Frage zu stellen, da Eiweiss-, Käse- und Faserstoff so nahe verwandte Körper sind. Darüber habe ich jedoch keine Versuche angestellt.

Als allgemeines Resultat würde sich demnach, obigen Untersuchungen zufolge, Nachstehendes herausstellen:

Der *vollständig* mit destillirtem Wasser ausgesüsste Niederschlag, der in Eiweisslösungen durch einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid entsteht, ist eine Verbindung von *Quecksilberoxyd mit Eiweiss.* Ganz dasselbe gilt für den Niederschlag, welcher in abgerahmter Milch durch einen Ueberschuss von Quecksilbersublimat erzeugt wird; auch er ist, nach *vollständigem* Aussüssen, eine Verbindung von *Quecksilberoxyd mit Käsestoff.*

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, gehe ich noch einmal zu den Schlussfolgerungen über, die Lassaigne in der im Eingange citirten Arbeit aufstellt. Ich führe nur die ad 1 in der Abhandlung angeführte auf, da nur diese mit der Schlussfolgerung meiner Untersuchung in directer Beziehung steht. Diese Folgerung lautet so:

Eiweiss und Faserstoff verbinden sich augenblicklich mit dem Quecksilberchlorid, ohne sich zu zersetzen, im Gegensatze der Ansicht einiger Autoren.

In wiefern diese Folgerung nun eine *Veränderung* erleidet, geht aus den oben angeführten Versuchen deutlich hervor

(unbezweifelt natürlich nur für die Verbindung des Eiweissstoffes, da ich die Verbindung des Faserstoffes nicht untersucht habe, obgleich bei der Aehnlichkeit beider Körper sich wohl auf ein ähnliches Verhalten schliessen lässt), — so dass jetzt das Schwankende in der Ansicht über die Zusammensetzung der oft erwähnten Niederschläge von Eiweiss und Käsestoff mit Sublimat als völlig beseitigt und festgestellt anzusehen ist.

Bei der besonderen Untersuchung des Niederschlages, den Quecksilbersublimat in Milch erzeugt, ergaben sich noch nachstehende Thatsachen.

Wird der Niederschlag mit destillirtem Wasser *ausgekocht*, so geht er weit rascher in die Verbindung von Quecksilberoxyd mit Käsestoff über, als dieses bei dem blos bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Aussüssen der Fall ist. — Er hat durch dieses Verfahren nur ein körnigeres und mehr gelbliches Ansehen gewonnen, gerade so, als wenn der Niederschlag im Wasserbade ausgetrocknet worden ist.

Enthält auch wirklich der Niederschlag im Anfange noch Sublimat, so wird im Verlaufe des Aussüssens dieser doch gänzlich entfernt und es bleibt nur zurück eine chemische Verbindung von Eiweiss oder Käsestoff mit Quecksilberoxyd.

XXII.

Betrachtungen über den chemischen Hergang bei der Zersetzung des Sublimats durch Eiweiss.

Von

Dr. L. ELSNER.

Obgleich über die chemische Zusammensetzung des Niederschlages, den Sublimat in Eiweisslösungen hervorbringt, von mehreren Chemikern die verschiedensten Ansichten aufgestellt worden sind, wie ich in vorstehender Abhandlung ausführlich gezeigt habe, bis dessen Zusammensetzung endlich unbestreitbar und sicher festgestellt worden ist, so war immer noch eine naturgemässe Ansicht darüber aufzustellen, wie diese merkwürdige Zersetzung wohl vor sich gehen mag, da, wie wir wissen, selbst concentrirte Schwefelsäure den Sublimat nicht zersetzt. Ich erlaube mir, über diesen Gegenstand nachstehend meine An-

sicht mitzutheilen, die nichts weiter sein soll als eine den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen nicht widerstreitende Hypothese. Zuvor mögen noch folgende kurze Bemerkungen ihren Platz finden.

Es wurde das Weisse von einem Ei mit destillirtem Wasser verdünnt und dessen geringe alkalische Reaction durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt, hierauf wurde vorsichtig durch eine nach und nach zugesetzte Sublimatlösung gefällt; — der anfangs entstehende Niederschlag löste sich bei einigem Schütteln der Flüssigkeit leicht auf und es gehörte ein grosser Ueberschuss von Sublimat hierzu, ehe der weisse Präcipitat beständig blieb, und ungeachtet dieses grossen Ueberschusses von Sublimat war dennoch Eiweiss in der über dem Präcipitate stehenden Flüssigkeit, wenn auch nur in geringer Menge; denn als ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen verdampft und der trockene Rückstand stark erhitzt wurde, färbte sich der Boden der Schale schwarz von verkohlt werdendem Eiweiss; — es scheinen demnach zwei Verbindungen des Eiweisses mit Quecksilber zu existiren, eine im Ueberschusse von Sublimatauflösung lösliche und eine zweite darin unlösliche. — Der käseartige Präcipitat wurde durch Filtriren von der über ihm stehenden Flüssigkeit getrennt, er hatte eine rein weisse Farbe und wurde durch einige Tropfen einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium orangeroth gefärbt, wodurch angezeigt wurde, dass er noch Sublimat in ziemlich grosser Menge adhärirend enthielt, der durch das Jodnatrium in Quecksilberjodid zersetzt worden war. Der etwa 12 Stunden lang mit Hülfe der Berzelius'schen Waschflasche mit destillirtem Wasser ausgesüsste Präcipitat ward wieder mit Jodnatriumlösung betröpfelt und auch jetzt noch zeigte sich deutlich die Bildung von Jodid durch noch frei dem Präparate anhängenden Sublimat, denn als der völlig ausgesüsste Niederschlag auf dieselbe Weise mit Jodnatrium geprüft wurde, zeigte sich durchaus keine Farbenänderung. Folglich gehört die Zersetzung des Jodnatriums nur dem noch nicht durch völliges Aussüssen entfernten Quecksilberchlorid an und nicht etwa einer Zersetzung der chemischen Verbindung des Quecksilberchlorides mit Albumen durch das Jodid des Natriums. Durch diesen einfachen Versuch ist es sogleich klar, dass das durch 12stündiges Aussüssen des Präcipitats nach

Lassaigne's Angabe bereitete Präparat noch unzersetzten Sublimat enthalten haben müsse. — Diesen unbezweifelt noch sublimathaltigen Niederschlag schüttelte ich mit sehr concentrirten Lösungen von Chlor-, Jod- und Bromnatrium, allein ich fand nicht, wie Lassaigne angegeben, dass sich in diesen der Niederschlag schon durch blosses Schütteln auflöse, im Gegentheile setzte sich nach kurzer Zeit das Präparat unverändert ab. Der *völlig* ausgesüsste Niederschlag verhielt sich übrigens ganz gleich gegen die oben angegebenen Auflösungen; auch in seinem äusseren Ansehen hatte er ganz dieselbe Beschaffenheit wie der noch sublimathaltige; es scheint demnach, sobald nur durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels der Niederschlag Beständigkeit erhalten hat, durch das fortdauernde Aussüssen nur der dem Präparate noch adhärirende Sublimat entfernt zu werden. — Hier muss ich jedoch bemerken, dass selbst nach durch 8 Tage fortdauerndes Auswaschen des Präparats noch durch salpetersaures Silberoxyd in den Waschwässern eine schwache, wolkige, weisse Trübung entstand, die nach einigen Tagen eine rothbräunliche Farbe annahm, nicht aber die violette Farbe des Chlorsilbers zeigte. Diese Farbenveränderung liess mich vermuthen, dass die Trübung nicht von Salzsäure herrührte, sondern davon, dass der völlig ausgesüsste Präcipitat in geringer Menge in Wasser löslich sei und durch salpetersaures Silber so zersetzt werde, dass sich salpetersaures Silberoxyd und eine Verbindung von Silberoxyd mit dem Eiweiss bilde. Dass diese Ansicht die richtige war, geht aus Folgendem hervor. In den Waschwässern wurde nächst der Reaction durch Silbersalpeter auch noch durch Hydrothionammoniak durch eine sehr schwache Bräunung die Gegenwart von Quecksilber dargethan, welche jedoch bei weitem deutlicher hervortrat, als einige Stunden hindurch ein blanker Kupferstreif mit der durchfiltrirten Flüssigkeit in Berührung gelassen wurde, wobei sich der Streif mit einem zarten grauen Hauche von Quecksilber überzog. Es war demnach auch noch Quecksilber in den letzten Waschwässern. — Als eine mehrere Lothe betragende Portion der Waschwässer in einer sehr dünnen und sehr weissen Porcellanschale bis zur Trockniss abgedampft und der Rückstand stark erhitzt wurde, färbte sich der Boden der Schale braun und es entwickelte sich der Geruch

von verkohlender organischer Substanz, auch zeigten sich deutlich bei Behandlung des Rückstandes mit reiner Salzsäure glänzende Kügelchen von reducirtem Quecksilber. — Ein zweiter Versuch wurde auf folgende Weise angestellt. Es wurde etwas des Präparats, welches durch Jodnatrium keinen Gehalt von adhärirendem Sublimat mehr zeigte, in dessen Waschwässern aber dennoch die Gegenwart von Quecksilber durch die Reagentien dargethan wurde und in denen eben so durch Silbersalpeter die wolkige weisse Trübung entstand, durch Erhitzen mit reiner concentrirter Schwefelsäure so zersetzt, dass die organische Substanz gänzlich verkohlt wurde; die mit destillirtem Wasser verdünnte filtrirte und mit Silbersolution geprüfte Flüssigkeit zeigte nun keine Spur von Trübung, die doch hätte entstehen müssen, hätte der Niederschlag noch Sublimat enthalten, da wir wissen, dass durch Erhitzen des Quecksilberchlorids mit Schwefelsäure ersteres nicht zersetzt wird; — der Niederschlag, der dennoch durch Silbersolution in den Waschwässern entstand, rührte demnach von einer Zersetzung der in geringer Menge im Wasser löslichen Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumen her. Es geht ferner noch aus dieser Beobachtung hervor, dass salpetersaures Silberoxyd auf das Vorhandensein von organischen Substanzen ein besseres Reagens sei als Sublimat und daher ersteres besser ist bei Untersuchung von destillirtem Wasser, welches man hingestellt hat, um darin das Vorhandensein von Miasmen in der Luft nachzuweisen. Um sich zu überzeugen, ob aller Sublimat durch Aussüssen entfernt worden ist, reicht demnach nicht die gewöhnliche Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd hin, sondern es muss der oben angezeigte Gang der Untersuchung eingeschlagen werden.

Was nun den chemischen Hergang betrifft bei der Zersetzung des Sublimats durch Eiweiss, so dürfte er sehr wahrscheinlich folgender sein:

Das Eiweiss lässt sich als ein Albuminat von Natron betrachten; der Sauerstoff des Natrons tritt an das Quecksilber, der Sublimat erzeugt Oxyd, während das Chlor an das Natrium tritt und Chlornatrium bildet, welches in der Auflösung bleibt; das Quecksilberoxyd verbindet sich mit dem Eiweiss und bildet den Niederschlag, gleichsam ein Quecksilberoxyd-Albuminat, in welchem das Natron durch das Oxyd das Quecksilber

vertreten wird. Diese einfache Ansicht wird in gewisser Hinsicht durch die Untersuchungen von Geoghegan bestätigt, der fand, dass auch chlorfreie Quecksilberoxydsalze dieselbe Verbindung aus Albumen und Oxyd fällen, wobei die Sauerstoffsäure des Salzes an das Natron des Natron-Albuminats tritt, während das Oxyd sich mit dem Albumen zu der chemischen Verbindung vereinigt. Ja selbst Quecksilberoxydul giebt mit Eiweiss eine ähnliche chemische Verbindung. — Aus allen diesen Erfahrungen scheint mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, dass das Eiweiss sich mit Salzbasen zu bestimmten chemischen Verbindungen vereinigt, in denen eine Basis durch eine andere vertreten werden kann.

Als ich schon diese Untersuchungen beendet hatte, wurde ich mit den Arbeiten Mulder's über Faserstoff und Eiweissstoff bekannt, aus welchen klar hervorgeht, dass es bestimmte chemische Verbindungen giebt zwischen Metalloxyden und Eiweissstoff sowohl als Faserstoff, deren Sättigungscapacität der Verfasser genau bestimmt hat und sich demnach berechtigt fühlt, eine bestimmte Reihe von Fibraten und Albuminaten aufzustellen, welche Ansicht mit der obigen von mir gegebenen recht gut übereinstimmt und ihr als ein gewisser Stützpunct dienen dürfte. Uebrigens sind von Mulder nur, so viel mir bekannt ist, diejenigen Albuminate und Fibrate untersucht worden, welche durch Zersetzung mit Sauerstoffsäuren entstehen, *nicht aber* mit Chlorverbindungen, deren völlige Uebereinstimmung aber mit den ersteren durch meine Arbeiten, wie ich glaube, bestimmt nachgewiesen worden ist. Dürfen wir in der Milch ein ähnliches auflösliches Kalk-Caseat annehmen, wie es von Mulder für das Eiweiss und den Faserstoff geschieht, so giebt es auch hierbei unlösliche Caseate, wie aus meinen Versuchen über Zersetzung der Milch durch Sublimat hervorgeht, und die chemische Theorie würde auch hierbei dieselbe sein wie bei den Natron-Albuminaten.

XXIII.

Ueber die Citronensäure und Gallussäure.

Von

ROBIQUET.

(Journ. de Pharm., No. 2, Fevr. 1839, p. 77.)

Am Schlusse meiner Bemerkungen *) über die verschiedenen Modificationen, welche die Wärme bei der Citronensäure hervorbringt, sprach ich von der eigenthümlichen und schnellen Reaction, welche die Schwefelsäure auf diese organische Säure ausübt. Ich äusserte daselbst, dass ich mich bemühen würde, die Resultate derselben gehörig zu erforschen, indem ich glaubte, dass etwas sehr Bemerkenswerthes dabei vorkommen müsste. Wirklich habe ich diese Reaction genau untersucht, und obwohl ich nichts wahrnahm, was meine Voraussetzungen rechtfertigen könnte, so will ich doch angeben, was mir am auffallendsten schien, weil es immer nützlich ist, Thatsachen zu sammeln, die, obgleich anfangs ohne Wichtigkeit, diese doch später erlangen können.

Vornehmlich war mir die geringe Temperatur, bei der diese Reaction sich zeigt, aufgefallen. 25° bis 30° reichen hin, wenn die Säuren nur die zu ihrem Bestehen nothwendige Menge von Wasser enthalten. Wenn man daher einen Theil trockne und gepulverte Citronensäure mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure mengt, so wird die Auflösung leicht und anfangs ohne die geringste Färbung bewirkt, wenn man sie einige Augenblicke sich selbst überlässt. Setzt man sie aber der angegebenen Temperatur aus, so bemerkt man bald eine Art innerer Bewegung, welche einer Gährung ähnlich ist und die sich durch eine Menge sehr feiner Blasen offenbart, welche von allen Seiten aufsteigen und, ohne ein Aufschwellen zu erzeugen, sich mit einer merkwürdigen Regelmässigkeit entwickeln. Das in dem ersten Zeitpuncte der Reaction gesammelte Gas ist fast reines Kohlenoxyd. Wahrscheinlich enthält dieses Gas ein wenig Kohlenwasserstoffgas, denn es absorbirt immer bei seinem Verbrennen eine etwas beträchtlichere Menge Sauerstoff als die zur Bildung der erzeugten Kohlensäure erforderliche. Uebrigens hat dieses Gas ziemlich gewöhnlich einen geringen Knob-

*) Dies. Journ. Bd. 11, 466.

lauchgeruch, der bei sehr reiner Citronensäure fast nicht zu bemerken ist. Nach Verlauf einiger Stunden lässt die Entwikkelung nach und sie hört ganz auf, wenn nicht die Temperatur um einige Grade erhöht wird. Das Kohlenoxydgas erhält sich rein, bis man ungefähr 40° erreicht hat, und dann, aber nur dann, erzeugt sich ein wenig Kohlensäure, und zwar anfangs in sehr geringer Menge, die aber allmählig zunimmt und sich nach dem Fortschreiten der Temperatur richtet, so dass ungefähr bei 75° das Kohlenoxydgas gänzlich verschwindet, und nur erst gegen 100° zeigen sich einige Spuren von schwefliger Säure. Diese Reaction, die ich 8 Tage lang unterhielt, indem ich täglich die Wärme um fast 5° steigerte, bewirkte in dem Gemenge nur eine geringe Citronenfarbe und es wurde in den Gasentwickelungsröhren nicht die geringste Feuchtigkeit bemerkt. Als ich unmittelbar bei 100° arbeitete und die Reaction so lange unterhielt, bis sich kein Gas mehr entwickelte, wozu 5 — 6 Stunden erforderlich sind, so war der Verlust der bei 100° getrockneten Citronensäure niemals geringer als 53 bis 55 p.C.

Wenn man den Rückstand dieser Reaction mit Kalk oder Baryt sättigt, so ist man über die sehr geringe Menge darin zurückbleibender organischer Substanz erstaunt. Daher nimmt das aus dieser Sättigung hervorgehende unlösliche schwefelsaure Salz beim Glühen in verschlossenen Gefässen kaum eine sehr geringe graue Farbe an und es enthält nur Spuren von Schwefelmetall. Das Waschwasser lässt als Product seiner Abdampfung nur einen fast unmerklichen Rückstand. Wenn man jedoch mit ziemlich grossen Mengen arbeitet und den Rückstand mit basischem kohlensauren Natron sättigt, so zeigt sich, wenn die Operation weit genug getrieben wurde, folgende Erscheinung. Es werden anfangs einige braune harzige in Wasser unlösliche Flocken gefällt, die in Alkohol und alkalischen Auflösungen löslich sind, in welchen letzteren sie eine schöne Rosenfarbe entwickeln. Es ist ein Farbstoff, der keine Dauerhaftigkeit besitzt, und wahrscheinlich muss man die röthliche Farbe, welche die ganze Flüssigkeit hat, ihm beimessen. Sobald man zu dem Gemenge der beiden Säuren Wasser zusetzt, so entwickelt sich ein sehr deutlicher Geruch nach Essigsäure oder vielmehr Aceton und doch findet man keine Spur davon in dem

Producte der Destillation, weder vor noch nach der Sättigung durch Natron. Man erhält beim Abdampfen dieser gesättigten Auflösung eine grosse Menge schwefelsaures Natron, das die röthliche Farbe der Mutterlaugen ein wenig angenommen hat. Man dampft von Neuem ab, um zum zweiten Male Krystalle zu erhalten, und man wiederholt diess, bis die Flüssigkeit nicht mehr krystallisirt. Man erhält auf diese Weise eine sehr dunkelfarbige Auflösung, welche aber flüssig genug ist. Man verdünnt sie jedoch mit etwas Wasser, um sie mittelst essigsauren Bleioxydes zu fällen. Dieser Niederschlag wird gewaschen, nachher in Wasser eingerührt und einem Strome Schwefelwasserstoffgas unterworfen. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man, filtrirt und lässt im luftleeren Raume verdunsten. Das Product ist braun, klebrig, nicht krystallisirbar und besitzt eine ziemlich deutliche saure Beschaffenheit, wird weder durch Baryt noch durch Strontian oder Kalk gefällt und die Verbindungen mit diesen Basen scheinen keine Neigung zum Krystallisiren zu zeigen. Diese Säure, welche man nur in geringer Menge erhält und die übrigens nur negative Eigenschaften zu besitzen scheint, bot mir nicht genug Interesse dar, um mich zu vermögen, sie noch weiter zu untersuchen. Ich beschränke mich daher auf die blosse Angabe ihres Vorhandenseins.

Was mich, wie ich bereits erwähnte, vermochte, diesen Versuch wieder vorzunehmen, war der Wunsch, zu wissen, was aus der Citronensäure nach dieser Entziehung des Kohlenoxydes geworden sei, das in diesem Falle, wie bei der blossen Reaction der Wärme, sich gleich vom Anfange der Operation an zeigt, mit dem einzigen Unterschiede, dass durch Schwefelsäure die Modification bei einer weit niedrigeren Temperatur bewirkt wird, und gerade darum hoffte ich, dass sie bestimmter sein würde. Ich mochte aber die Mengen und den Grad der Concentration noch so sehr abändern, so konnte ich doch niemals die Reaction auf die blosse Erzeugung von Kohlenoxydgas beschränken, und zwar ohne Zweifel, weil das aus dieser ersten Reaction entspringende Product selbst eine neue Modification erleidet, welche die Bildung der Kohlensäure bewirkt. Wie dem auch sei, so bemerkt man doch die grösste Analogie in den Modificationen, welche die Citronensäure entweder durch Schwefelsäure bei geringer Erhöhung der Tem-

peratur oder durch die Wärme allein, die aber dann weit stärker ist, erleidet. In beiden Fällen wird Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasser und Aceton erzeugt; denn ich glaube nicht, dass man die Bildung von Wasser bei dem Einflusse der Schwefelsäure in Zweifel ziehen kann. Sie scheint mir bewiesen zu werden durch die sehr kleine Menge organischer Substanz, die nach Entwickelung der kohlenstoffhaltigen Gase zurückbleibt. Das Aceton giebt sich durch den Geruch zu erkennen. Ich konnte es aber nicht abscheiden. Es finden daher bei diesen beiden Einflüssen ähnliche Wirkungen statt, und es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die Bildung des Wassers die wesentliche Bedingung ist und dass die anderen Producte nur die Folgen davon sind. Daher kommt es auch, dass diese secundären Producte mehr oder weniger zahlreich sind und nicht blos, wie man behauptet hat, in Kohlensäure bestehen.

Als ich die Resultate der Reaction der Wärme auf die Citronensäure beschrieb, setzte ich in die zahlreiche Reihe von Producten, welche sich bei dieser Reaction bilden, ein inflammables Gas, das mit blauer Flamme verbrennt und von dem ich sagte, dass es Kohlenoxydgas sei, und ich behaupte es noch. Jedoch behauptet Liebig in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren, indem er von der Citronensäure spricht, dass sie kein inflammables Gas giebt, wenn man sie der Wirkung der Wärme unterwirft. Die beiden entgegengesetzten Behauptungen sind um so überraschender, als es sich nur um eine Thatsache handelt, hinsichtlich deren man sich nicht täuschen könnte und die nicht aus der Verschiedenheit der Temperatur entstehen kann; denn ich sagte mit Bestimmtheit, dass dieses Gas sich bei 160° und etwas darüber entwickele. Dessenungeachtet ist es gewiss, dass, wenn man zu schnell erhitzt, sich sogleich Kohlensäure entwickelt, und in verhältnissmässig so beträchtlicher Menge, dass, wofern sie nicht durch eine alkalische Auflösung zuvor absorbirt wurde, sie das Kohlenoxydgas ganz maskirt und seine Entzündung verhindert. Man begreift auch leicht, dass, da die Menge des Kohlenoxydes ziemlich unbeträchtlich im Verhältnisse zu der Gesammtmasse der Citronensäure ist, besonders wenn man mit getrennten Krystallstücken der Säure arbeitet, dieses Gas sehr wohl unbemerkt bleiben kann, wenn man nur mit einer kleinen Menge arbeitet.

Mit diesem Producte verhält es sich eben so wie mit dem zugleich mit ihm vorkommenden Aceton; denn nur wenn man ziemlich beträchtliche Mengen von Citronensäure anwendet, kann man einige Grammen davon erhalten. Uebrigens sind eine Menge Beispiele dieser Art bekannt. Jedermann weiss, dass man nur dadurch eine so grosse Anzahl von verschiedenen Körpern aus den Producten der Steinkohle oder des Holzes abscheiden konnte, weil man mit grossen Massen arbeitete. Ich weiss, dass man immer geneigter ist, sich auf sich selbst als auf Andere zu verlassen. Nichts ist natürlicher, wenn es sich darum handelt, eine Theorie aufzustellen oder eine Reaction zu beurtheilen. Wenn es sich aber nur um eine Thatsache handelt, welche durch charakteristische Eigenschaften kenntlich gemacht wurde und hinsichtlich deren man sich nicht täuschen konnte, so begreife ich nicht, und doch geschieht nichts gewöhnlicher, wie man ohne Bedenken bestreiten kann, was ein Anderer behauptet hat. Es würde, wie es mir scheint, besser sein, in diesem Falle Zurückhaltung zu zeigen und sich auf die Aeusserung zu beschränken, dass man nicht dasselbe Resultat erhalten habe. So glaube ich es z. B., wenn Wittstock sagt, dass die Morphinsalze durch Gerbstoff nicht gefällt werden, weil ich es nicht für möglich halte, dass er sich in dieser Hinsicht habe täuschen können. Wenn dagegen Pelouze behauptet, dass die Morphinsalze gefällt werden, so glaube ich es auch und immer aus dem nämlichen Beweggrunde, und ich schreibe diese Verschiedenheit eigenthümlichen Umständen zu, die von dem Einen oder dem Anderen nicht gehörig gewürdiget worden sind. Ich muss selbst bekennen, dass ich um so weniger wusste, woran ich mich in dieser Hinsicht halten sollte, als alle von mir versuchten Morphinsalze von dem Gerbstoffe nicht gefällt wurden. Als ich aber Gelegenheit hatte, gemeinschaftlich mit Bussy ein Product derselben Ordnung zu untersuchen, so nahmen wir wahr, dass durch dieses Agens bald ein Niederschlag erzeugt wurde, bald keiner. Da wir uns so in der Nothwendigkeit befanden, die Sache näher zu untersuchen, so erkannten wir bald, dass diese Anomalie von dem Zustande der Sättigung des Salzes abhing und dass nur im Falle einer absoluten Neutralität ein Niederschlag stattfand. Diese Beobachtung vermochte uns, darüber in's Klare zu kom-

men, ob es sich nicht eben so mit den Morphinsalzen verhält, und wir sahen wirklich, dass chlorwasserstoffsaures Morphin, welches sich gegen Lackmuspapier neutral verhielt und welches doch durch Gerbstoff nicht gefällt wurde, diese Eigenschaft sogleich erhielt, wenn ein Tröpfchen von ausserordentlich schwacher Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wurde, und die erforderliche Menge war so gering, dass es hinreichte, wenn man der Oberfläche der Auflösung eine mit Ammoniak befeuchtete Röhre nahe brachte, um sogleich einen reichlichen, weissen, geronnenen Niederschlag entstehen zu sehen, welcher mit dem Chlorsilber Aehnlichkeit hatte. Diese Eigenschaft kann ein sehr wirksames Mittel werden, um die Neutralität der Morphinsalze und wahrscheinlich auch mehrerer anderer Auflösungen von Salzen mit organischen Basen zu erkennen.

Ich hatte auch in meiner Abhandlung über die Citronensäure gesagt, dass es mir gelungen sei, die Citronensäure von Baup abzuscheiden. Ich habe selbst das Mittel angegeben, welches sehr einfach ist, weil es blos darin besteht, Brenzcitronensäure in einem Destillirapparate lange bei 130° erhitzt zu erhalten. Fast die ganze Brenzcitronensäure geht bei der Destillation über, während die Citronensäure in krystallinischer Gestalt zurückbleibt, und es ist leicht, sie nachher durch blosses Auflösen und Krystallisiren zu reinigen. Ich habe ihre Analyse nicht wiederholt; ich habe aber an ihr alle Charaktere bemerkt, die Baup angab, und es stehen noch 30 Gr. davon zu meiner Verfügung. Ihr Geschmack, ihre Auflöslichkeit, ihre Krystallform sind so verschieden, dass man die beiden Säuren nicht verwechseln kann.

Was die schon vor langer Zeit von Dahlström angeführte Säure betrifft, so würde ich gleichfalls gewünscht haben, sie mir zu verschaffen; die von mir in dieser Absicht angestellten Versuche waren aber vergeblich, woran ohne Zweifel die wenigen Nachrichten Schuld sind, die wir darüber haben. So sagt z. B. Berzelius blos, dass sich diese Säure erzeuge, wenn man Citronensäure bei ungefähr 200° erhält, und er setzt hinzu, dass sie eine um so bestimmtere Modification erleide, je länger die Wirkung der Wärme unterhalten worden wäre. Dahlström sagt, dass diese neue Säure in Aether löslich ist, und ich glaubte darin ein vortreffliches Mittel, sie

auszuziehen, zu finden; es hatte aber nicht den erwarteten Erfolg. Indessen gab mir diess Gelegenheit, eine sehr merkwürdige Bemerkung zu machen. Die Citronensäure schmilzt nämlich, wenn man sie bei 160° erhält, wie ich bereits anderswo gesagt habe, und wenn man sie nach dem Erkalten mit wasserfreiem Aether in hinreichender Menge behandelt, und es bedarf dessen sehr wenig, so löst sie sich darin vollständig auf. Das aber wusste ich mir nicht zu erklären, dass nach Verlauf einiger Stunden eine um so beträchtlichere Menge kleiner Krystalle gefällt wird, als die Säure weniger lange am Feuer gelassen worden war, und wenn man sich blos auf die zum Schmelzen erforderliche Zeit beschränkt, so bleibt fast nichts aufgelöst. Alles diess, man merke wohl, geschieht in einem vollkommen verschlossenen Gefässe und ohne dass man diese Abscheidung dem Verdampfen beimessen kann, und, was noch erstaunlicher ist, diese Krystalle sind, sobald sie sich abgesetzt haben, nicht merklich in Aether löslich. Anfangs glaubte ich, dass diess bestimmt die Säure von Dahlström sei, aber diese Krystalle boten mir bei genauer Untersuchung alle Charaktere der gewöhnlichen Citronensäure dar, und als sie mit kohlensaurem Natron gesättigt wurden, diese Auflösung darauf vermittelst neutralen salpetersauren Silberoxydes gefällt wurde, so gab das daraus hervorgehende citronensaure Silberoxyd mir sehr genau bei der Analyse die nämlichen Mengen, welche J. Gay-Lussac angegeben hatte. Ich bleibe daher noch ganz in derselben Ungewissheit über die Säure von Dahlström, und man muss es abwarten, bis dieser Chemiker uns seine ganze Arbeit mitgetheilt hat. Ich beobachtete bei dem citronensauren Silberoxyd die von J. Gay-Lussac und Liebig angegebene Erscheinung bei der Verbrennung. Es gelang mir nur dann, dieselbe zu verhindern, wenn ich das salpetersaure Silberoxyd mit Alkohol tränkte und diesen entzündete. Alsdann fand das Verbrennen ohne alles Herumwerfen statt.

Ehe ich diese kurze Abhandlung schliesse, will ich etwas über das gallussaure Ammoniak, von dem Liebig in seiner Abhandlung spricht, mittheilen. Liebig bemerkt, dass er nicht wisse, wie das krystallisirte gallussaure Ammoniak, das ich ihm übersendete, bereitet worden sei. Folgendes machte ich im

Juni 1836 *) darüber bekannt. „Ich habe gefunden, dass, wenn man unter gewissen Bedingungen diese 2 Körper (das Ammoniak und die Gallussäure) in wasserfreiem Zustande zusammenbringt, eine wirkliche Verbindung stattfindet und sich ein beständiges Salz bildet, welches in kaltem oder warmem Wasser aufgelöst werden, krystallisiren, Krystallisationswasser festhalten und keine Veränderung bei Zutritt der Luft erleiden kann. Aber das doppeltgallussaure Ammoniak befindet sich allein in diesem Falle, und wenn man der wasserfreien Säure so viel trocknes Ammoniak absorbiren lässt, als es davon aufnehmen kann, so erhält man immer ein basisches gallussaures Salz, selbst wenn man durch sehr langes Aussetzen im luftleeren Raume alles durch die Poren absorbirte Ammoniak austriebe. Um ein stabiles Salz zu erhalten, reicht es selbst nicht hin, die überschüssige Basis zu sättigen. Man muss durchaus die Menge der Säure verdoppeln, d. h. ein doppeltgallussaures Salz bilden. So war das bereitet worden, welches Liebig analysirt hat.

Weil die Rede von der Gallussäure ist, so bitte ich um Erlaubniss, noch ein Wort hinzufügen zu dürfen. Indem Liebig seine theoretischen Ansichten in Betreff der Brenzgallussäure entwickelt, erhebt er Zweifel über die Constitution dieser Säure, so wie sie nach den letzten Arbeiten zu sein scheint, und hält es für möglich, dass die der Wirkung der Wärme unterworfene Gallussäure sich nicht einzig und allein in Brenzgallussäure und Kohlensäure umwandle. Er nimmt selbst an, dass 4 At. Gallussäure sich in 2 At. Brenzgallussäure, 1 At. Metagallussäure und 4 At. Kohlensäure zersetzen. Ich will bei dieser Gelegenheit erinnern, dass ich in meiner Abhandlung über die Wirkung der Wärme auf die Gallussäure **) mit Bestimmtheit behauptet habe, bei der Sublimation der Gallussäure niemals weniger als 20 p. C. Rückstand und mehr als 50 p. C. Brenzgallussäure erhalten zu haben, obgleich ich alle Umstände bei diesem Versuche auf sehr verschiedene Weise abgeändert habe.

Endlich bleibt mir noch eine Bemerkung über dieselbe Säure zu machen übrig. Liebig zeigt in seiner Abhandlung, dass

*) *Comptes rendus des séances de l'Institut.*
**) *Annales de Chim. et de Phys.*

sich die Formel des Gerbstoffes in 2 At. Gallussäure und 1 At. Essigsäure umwandeln lasse und dass alsdann seine Zersetzung bei längerem Zusammensein mit Wasser unter dem Einflusse der Luft sehr einfach scheine. Dieselbe Idee findet sich in meiner ersten der Academie im Febr. 1837 vorgelesenen Abhandlung ausgesprochen, und ich setzte hinzu, dass mein Vorsatz sei, diese Vermuthung durch Versuche zu bestätigen. Ich habe mit der grössten Sorgfalt Essigsäure in der Flüssigkeit aufgesucht, welche über der Gallussäure steht, die in verschlossenen Gefässen beim Maceriren von Galläpfeln sich absetzt, ich habe aber niemals die geringste Spur davon finden können. Ich hatte zugleich einer anderen möglichen Umwandlung Erwähnung gethan, aber auch sie ist durch meine Versuche nicht bestätigt worden. Man muss daher abwarten, bis andere Thatsachen oder andere Vermuthungen uns die richtige Erklärung geben.

XXIV.

Ueber ein neues durch Einwirkung des Jodchlorids auf Kork erhaltenes Product.

Von

CASASECA.

(Journ. de Pharm., No. XII, Decbr. 1838, p. 620.)

Als ich Jodchlorid in einem Cylinderglase bereitet hatte, indem ich einen Ueberschuss von Chlorgas auf Jod streichen liess, wurde das Cylinderglas mit einem Korkstöpsel verschlossen und bei Seite gesetzt. Nach Verlauf einiger Tage fand ich, dass die feste Substanz wieder flüssig geworden war, wie Jodchlorür, und ganz das Aussehen desselben hatte. Der Korkstöpsel hatte sich aber beträchtlich an seinem unteren Theile erweicht und war roth geworden, als wenn er mit einem Stück geronnenen Blutes bedeckt wäre; zugleich entwickelten sich aus dem Gefässe reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure.

Um das, was vorgegangen war, zu untersuchen, behandelte ich die Substanz in der Kälte mit destillirtem Wasser, welches sowohl das Jodchlorür als Jodchlorid auflöst, wenn sie rein sind. Hierbei erhielt ich aber eine dunkle rothgelbe, ausserordentlich saure Flüssigkeit und es wurden Flocken einer Substanz von gelber Ocherfarbe gefällt. Nach dem Waschen

mit vielem Wasser, bis die fast kochende Flüssigkeit nicht die geringste Farbe mehr annahm, liess ich die Substanz abtropfen und trocknete sie zwischen Fliesspapier. Sie hing zusammen, war elastisch, liess sich ausziehen zu zerbrechlichen Fasern. Ihre Farbe wurde an der Luft immer dunkler, ihr Geschmack war zusammenziehend und etwas sauer. Der Wirkung des Feuers über glühenden Kohlen ausgesetzt, schmolz sie nach Art der Fette, entwickelte einen reichlichen, weissen, dicken Rauch, der an den Geruch von Jod- und Chlorwasserstoffsäure erinnerte und einen sehr deutlichen Geruch nach Talg zurückliess. Dieser Rauch bleichte übrigens ein mit salpetersaurem Silberoxyd benetztes schwarzes Papier. In einer kleinen Retorte über der Weingeistlampe erhitzt, entwickelte sie einen schönen violetten Joddampf und ich erhielt als Rückstand eine sehr leichte und ausserordentlich glänzende Kohle. In heissem Wasser erweichte sich die Substanz, ohne sich aufzulösen, und die Flüssigkeit färbte sich wegen des Ueberschusses von darin enthaltenem Jod röthlich-gelb. Ich erkannte alsdann, dass bei dieser Reaction das Jodchlorid durch sein Chlor mit einem Theile des Wasserstoffes des Korkes Chlorwasserstoffsäure bildete, von welcher sich ein Theil entwickelte, während ein anderer sich in der Feuchtigkeit der Luft auflöste, welche in die nicht gut verkorkte Flasche drang und daher dazu beitrug, die Substanz flüssig zu machen; dass andererseits ein Theil des Jodchlorids, der auf den seines Wasserstoffes grösstentheils beraubten und in eine andere Substanz umgewandelten Kork wirkte, sich mit dieser letzteren verband und die neue Zusammensetzung bildete, welche mit dem Ueberschusse des nicht zersetzten Jodchlorids, mit dem frei gewordenen Jod und der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verbunden blieb; dass, wenn ich die Substanz nach hinreichender Reaction mit kochendem Wasser behandelte und nach Bedürfniss sie sogar dem Dampfbade aussetzte, um alles frei gewordene Jod daraus zu vertreiben, ich endlich sie vollkommen rein erhielt. In Folge dieser Betrachtungen nahm ich folgende Bereitungsart an.

Ich zerschnitt sehr gute Korkpfropfen in dünne runde Scheiben und brachte 2 Unzen davon in eine Flasche mit weitem Halse und eingeschliffenem Stöpsel, die ungefähr 2 Litr. fasste und das aus 2 Unzen Jod bereitete Chlorid enthielt.

Hierauf stellte ich die Flasche 10 Tage lang ruhig hin, indem ich zwei- oder dreimal des Tages den Stöpsel abnahm und die ganze Masse jedesmal mit einem hölzernen Spatel umrührte, wodurch sich reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure entwickelten. Nach Verlauf dieser Zeit war der ganze Kork verschwunden und die Substanz zeigte das Aussehen von sehr dichtem Traubenmuss. Wenn man zufällig hier und da einige Theilchen von nicht angegriffenem Korke bemerken würde, so wäre es angemessen, eine mit Chlorgas angefüllte Flasche von 2 Litr. umzukehren, den Kork abzunehmen und sie in dieser umgekehrten Lage auf die zu stellen, worin der Kork enthalten ist. Hat dieser eine sehr merklich grünlich-gelbe Farbe angenommen und der obere Theil ist farblos geworden, so nimmt man ihn weg. Man steckt den Kork von Neuem darauf und überlässt sie wieder der Ruhe. Ist der Kork von guter Qualität und das Jodchlorid gehörig bereitet, so hat man nicht einmal nöthig, Chlor anzuwenden, weil der Kork nach Verlauf von 10 Tagen völlig verschwunden ist. Im entgegengesetzten Falle könnte es nöthig werden, seine Zuflucht mehr als einmal zum Chlorgase zu nehmen, um die Substanz ganz anzugreifen. Befindet sich diese in einem angemessenen Zustande, d. h. hatte sie das Aussehen von Traubenmuss und eine ziemlich weiche Consistenz, so fülle ich das Gefäss mit kochendem Wasser an und giesse nachher das Ganze auf dichte Leinwand, um die Flüssigkeit abzusondern, welche beim Erkalten nach Verlauf von 24 Stunden in sehr dünnen Nadeln krystallisirtes Jod giebt, und presse die auf der Leinwand zurückgebliebene Substanz so sehr als möglich aus. Die so erhaltene Substanz ist sehr elastisch, lässt sich in den Händen kneten. Sie färbt die Haut wie das Jod und hat eine der Chocolade ähnliche braunröthliche Farbe. In diesem Zustande koche ich sie mit viel Wasser unter beständigem Umrühren und Erneuern der Flüssigkeit in einem kupfernen Kessel. Wenn sich die Flüssigkeit fast nicht mehr färbt, decantire ich sie und giesse kaltes Wasser in den Kessel, nachdem ich die geronnene Substanz so gut als möglich, und wenn sie fest geworden war, gesammelt hatte. Ich setzte sie in einer Porcellanschale dem Dampfbade aus, um alles freie Jod daraus zu vertreiben. Wenn sie, indem man sie nach allen Richtungen hin umrührt (sie erhält im Dampfbade die Consi-

stenz von Vogelleim), keine violetten Dämpfe mehr entwickelt, betrachte ich sie als rein. Ich giesse kaltes Wasser darauf und löse sie in Gestalt einer dünnen Lamelle vom Gefässe los. Ich knete sie dann zwischen den Händen, die sie nicht mehr befleckt, und rolle sie zuletzt auf einem sehr glatten mit Wasser befeuchteten Brete zu Cylindern aus. 2 Unzen Jod gaben 2 Unzen von der neuen Substanz. Auf die Weise bereitet, wie eben angegeben wurde, hat sie eine dunkle braunröthliche, fast schwarze Farbe und sieht ganz wie Lakritzensaft aus, nur dass sie leichter ist. Sie lässt sich mit Messer und Scheere schneiden. Ihr Bruch ist glänzend und ganz dem des Extracts ähnlich. Sie ist schwerer als Wasser, hängt sich an die Zähne wie Wachs und ist fast ohne Geschmack, wofern man sie nicht in gewisser Menge kaut, denn alsdann hat sie einen Dintengeschmack und lässt einen Nachgeschmack zurück, welcher etwas Picantes hat. Sie ist aromatisch, ihr Geruch erinnert etwas an Jod. In Wasser bei jeder Temperatur völlig unlöslich, lässt sie sich nur, wenn sie in dieser Flüssigkeit bei 100° C. erhitzt wird, erweichen und wird klebrig, indem sie zugleich eine hellere und gelbliche Farbe annimmt. In Alkohol löst sie sich sowohl in der Wärme als Kälte sehr gut auf und noch besser in wässerigem Aether, von dem sie sich vermittelst einer gehörig geleiteten Abdampfung bei einer gelinden Wärme mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften ohne die geringste Veränderung abscheidet. Ihre weingeistige Lösung verbrennt mit einer etwas glänzenderen Flamme als Alkohol allein und hat im Dunkeln ein etwas grünliches Aussehen. In Olivenöl selbst in der Hitze unlöslich, löst sie sich eben so wenig in rectificirtem und kochendem Terpentinöl auf. Der Flamme einer Kerze ausgesetzt, schmilzt sie, brennt, zerfällt in Tröpfchen und man bemerkt an der Basis ihrer Flamme sehr deutlich eine grünliche Farbe. Auf rothglühende Kohlen gelegt, schmilzt sie, bläht sich, zersetzt sich, ohne sich zu entzünden und entwickelt reichliche weisse Dämpfe, welche zugleich an Jod- und und Chlorwasserstoffsäure erinnern, und lässt einen sehr deutlichen Geruch nach Talg zurück. Bringt man in diesen weissen Rauch ein mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd benetztes schwarzes Papier, so wird es weiss und selbst irisirend. Dieses weiss gewordene Papier verliert die weissliche

Schicht, womit es bedeckt ist, in einem schwach ammoniakalischen Wasser, und wenn man die vollkommen durchsichtige Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure sättigt, so wird sie durch niederfallendes Chlorsilber getrübt. Mit Stärkmehl in einem gläsernen oder porcellanenen Mörser zerrieben, giebt sie ein grauröthliches Pulver, welches beim Zusetzen von Wasser blau wird. Diese Substanz lässt sich in der Kälte durch Salpetersäure nicht angreifen, welche nur ihre Farbe in Orangeroth umwandelt. Beim Kochen in einem kleinen gläsernen Kolben schwellt die Säure die Substanz auf, macht sie leicht und hebt sie als orangerothen Schaum in die Höhe. Wenn man sie aber schüttelt und erkalten lässt, so tritt sie wieder zusammen. Giesst man alsdann die Flüssigkeit in ein Gefäss und nimmt mit einer Röhre oder noch besser mit einem gläsernen Spatel die rothe Substanz weg und taucht sie in kaltes Wasser, so wird sie fest, setzt sich, wenn man sie knetet, auf den Boden des Glases und ist in diesem Zustande, so lange sie nicht völlig kalt ist, elastisch. Nachher nimmt sie ihre Farbe und fast alle ihre Eigenschaften wieder an. Die Chlorwasserstoffsäure erhält durch sie eine gelbe Farbe, weil sich etwas Jod auflöst, wie man sich durch Stärke überzeugen kann. Die Schwefelsäure löst sie in der Kälte zum Theil auf, wird klebrig und erhält eine dunkle beinahe schwarze Farbe. Die Auflösung trübt die Durchsichtigkeit des Wassers. Aetzkali, Aetznatron und Aetzammoniak so wie kohlensaure Salze dieser Basen lösen sie in der Wärme besser als in der Kälte auf. Wenn man die durch Aetzkali erhaltene Auflösung destillirt, so erhält man ein Wasser, das einen aromatischen Geruch hat, ähnlich dem des stickstoffhaltigen Salpeteräthers, worin es mir aber nicht gelungen ist die geringste Menge davon nachzuweisen. Beim Destilliren über der Lampe giebt sie Jod, Chlorwasserstoffgas, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, ausserdem noch ein sehr dickes und schwärzliches empyreumatisches Oel, welches sich zu einer Substanz von Butterconsistenz verdichtet und in allen Stücken dem ähnlich ist, das unter ähnlichen Umständen die meisten Pflanzenstoffe bei ihrer Zersetzung durch Feuer geben. Dieses Oel bleibt in dem Recipienten mit dem Wasser und der Essigsäure, die sich in geringer Menge bildet, so wie mit etwas Chlorwasserstoffsäure verbunden. Nachher erhält man als Rück-

stand eine sehr leichte und ausserordentlich glänzende Kohle. Will man sich diese blos verschaffen, so braucht man nur eine gewisse Menge neuer Substanz in eine Porcellanschale zu bringen und zu erhitzen. Man erhält alsdann eine sehr glänzende Kohle, welche die Gestalt des Gefässes, in dem die Substanz lag, annimmt. Zu bemerken ist noch, dass, welche Sorge man auch trägt, um die Hitze bei der Destillation zu leiten, man keine Spur von sublimirter Korksäure bemerkt. Diess beweist, meiner Meinung nach, dass diese Substanz nicht eine Verbindung von Korksäure und Jodchlorid ist, sondern von Jodchlorid oder wenigstens von Chlor und Jod, die mit einer eigenthümlichen Substanz vereinigt sind, in die der Kork während der oben angegebenen Bereitung sich umwandelte und die man vom Chlor und Jod nicht abscheiden kann, ohne sie zu zersetzen.

Lässt man übrigens die Producte der Destillation durch eine bis zum Hellrothglühen erhitzte Porcellanröhre streichen, so erhält man Jod, Chlorwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und als Rückstand Kohle.

Als ich eine nützliche Anwendung von dieser neuen Substanz zu machen mich bemühte, gelang es mir, verschiedene Abdrücke auf dieselbe zu erhalten, und obgleich das beim Aufdrücken angewandte Verfahren sehr unvollkommen war aus Mangel an andern angemessenern Verfahrungsarten, so glaube ich doch, dass man in der Folge einen sehr vortheilhaften Gebrauch in der Numismatik davon machen kann. Da ich keinen Stempel zu meiner Verfügung hatte, sondern blos eine kupferne Medaille, so bediente ich mich dazu eines Kartenblattes, und nachdem ich ein Stück der neuen Substanz erweicht und selbst vermittelst eines bis zum Rothglühen erhitzten und in eine angemessene Entfernung angebrachten eisernen Spatels geschmolzen hatte, legte ich sie auf das Kartenblatt, so dass es gleichsam ein kreisförmiges Pflaster von beliebiger Grösse bildete, brachte von Neuem den rothglühenden eisernen Spatel in angemessener Entfernung darüber, um das Ganze gehörig zu schmelzen, machte alles mit den in Wasser benetzten Fingern, während die Substanz noch weich war, eben, legte die angefeuchtete Medaille darauf und brachte das Ganze zwischen 2 kleine Platten und nachher auf den Schraubstock, drückte ein wenig und erhielt einen ziemlich regelmässigen Abdruck, wiewohl er für das

Auge nicht so angenehm war, als wenn ich einen Stempel gehabt hätte, um sie mit erhabenen Figuren auszudrücken. Dieses Verfahren bietet den Vortheil dar, dass, wenn man das rothglühende Eisen von Neuem darüber bringt, alles ausgelöscht wird, ohne dass die Substanz beim Schmelzen verbrennt, noch irgend eine Veränderung erleidet, und dass man, da sie von Neuem dazu gebraucht werden kann, von einer bestimmten Menge dieser Zusammensetzung nach und nach bis auf 40 verschiedene Abdrücke mit verschiedenen Stempeln erhalten kann.

Wird Jod allein in dieselben Umstände versetzt wie das Jodchlorid, so erzeugt es selbst binnen 14 Tagen keine merkliche Wirkung auf Kork.

Man könnte diese neue Zusammensetzung Suberon nennen, wenn dieser Name nicht dem ölartigen Körper gegeben worden wäre, den Boussingault bei der Destillation von korksaurem Kalk erhielt. Uebrigens wird die Elementaranalyse, welche die Chemiker damit anstellen werden, da ich sie selbst nicht vornehmen konnte, ohne Zweifel einen passenden Namen darbieten, der zugleich die Zusammensetzung und den Ursprung dieser neuen organischen Substanz ausdrückt.

XXV.

Analyse und Synthese des Meerschaums.

Von

J. W. DÖBEREINER.

Von Hrn. Eisenach aus Weimar liess ich in diesem Winter den im Handel vorkommenden orientalischen Meerschaum analysiren. Derselbe fand darin 1 At. Magnesia, 1 At. Kieselsäure (SiO_3) und 2 At. Wasser, von letzterem also 1 At. mehr als Lychnell erhalten. Ich fand dabei, dass der bei der gelindesten Hitze entwässerte Meerschaum sich stark erwärmt, wenn man ihn einige Augenblicke in kaltes Wasser taucht, und dass er auch an feuchter Luft sehr bald wieder die ganze Menge des verlornen Hydratwassers anzieht, dass er aber durch starkes Glühen die Eigenschaft verliert, sich beim Befeuchten mit Wasser zu erwärmen.

Von einem anderen meiner Zuhörer, Hrn. Gundelach aus Ilmenau, liess ich versuchen, Meerschaum künstlich darzu-

stellen durch Fällung einer sehr verdünnten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit einer ebenfalls sehr diluirten Solution von kieselsaurem Kali ($KO + SiO_3$). Der Versuch gelang vollkommen, wir erhielten einen Niederschlag von kleisterartiger Beschaffenheit, welcher nach oft wiederholtem Auswaschen in einer grossen hohen Kapsel von Saugpapier, an der Luft langsam getrocknet, eine leichte, fest zusammenhängende schneidbare Masse darstellte. Hr. Gundelach ist im Begriff, den Versuch sehr im Grossen zu wiederholen, um zu erfahren und berechnen zu können, ob die Fabrication des Meerschaums ein vortheilhaftes Unternehmen werden könne.

Reibt man den natürlichen oder künstlichen Meerschaum anhaltend mit destillirtem Wasser, so verwandelt er sich in eine steife kleisterartige Masse. Vermengt man diese Masse mit viel Platinsalmiak, so erhält man einen gelben Teig, woraus kleine Kugeln, Schälchen, Tiegelchen u. s. w. geformt werden können. Trocknet man diese geformten Massen langsam aus und erhitzt dann dieselben nach und nach bis zum Glühen und so lange als sich noch riechende Dämpfe entwickeln, so werden sie schwarzgrau, ohne ihre Form zu verlieren. Diese gebrannten Massen werden fast augenblicklich glühend, wenn man sie unter dem Zutritte der Luft einem Strome von Wasserstoffgas aussetzt, bestimmen den Alkohol, sich zu oxydiren, wobei sie, wenn sie noch kein hygroskopisches Wasser enthalten, glühend werden, und wirken auf gewöhnliches Knallgas, d. h. auf eine Mischung von 2 Vol. atmosphärischer Luft und 1 Vol. Wasserstoffgas, bei weitem energischer als meine mit Töpferthon bereiteten eudiometrischen Platinpillen. Besonders überraschend ist es zu sehen, wie ein auf den Mittelpunct eines meerschaumenen Platinschälchens geleiteter dünner Strom von Hydrogengas diesen Punct plötzlich hellglühend macht, während die übrige Oberfläche dunkel oder finster bleibt.

XXVI.

Notiz über das Lantan.

(Aus einem Briefe von Berzelius an Kersten.)

Stockholm, den 3. Mai 1839.

„Ich schicke Ihnen anbei das abgeschiedene Lantanoxyd aus dem Ceroxydulcarbonat, das Sie mir zugeschickt haben. Das *Lantanoxyd* wurde Ende vorigen Jahres von Mosander im Cerit entdeckt. Das *Lantan* kommt mit dem Cerium überall vor und ähnelt dem Ceroxyd im Ausseren sehr viel, ist aber leicht davon zu trennen. Man löst das Gemisch von beiden in Salpetersäure auf, dampft die Auflösung ab und glüht den Rückstand. Das Ceroxyd wird dabei in verdünnten Säuren so gut wie absolut unlöslich. Das Lantanoxyd löst sich aber, auch in den äusserst verdünnten Säuren, sehr leicht auf und kann aus der Auflösung durch kohlensaures Ammoniak, worin es vollkommen unlöslich ist, ausgeschieden werden. Es ist eine sehr *starke Basis*, die sich in Salmiakwasser durch Digestion auflösen lässt. Sein schwefelsaures Salz ist, wie das der Thonerde, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem und schlägt sich mit schwefelsaurem Kali nieder, vollkommen, so lange Cerium eingemischt ist, nur theilweise aber, wenn es rein ist. Es ist aber sowohl durch seine *blasszieglrothe* Farbe im geglühten Zustande als durch seine leichte Auflöslichkeit in verdünnten Säuren leicht davon zu unterscheiden und zu trennen. Wird es in Wasserstoffgas geglüht, so wird es, ohne sein Gewicht zu verändern, *weiss, in's Grüne* ziehend, und die dann daraus gebildeten Salze haben einen Stich in's *Grüne*. Wird es in der Luft, d. h. in Berührung mit Sauerstoff, geglüht, so ist es blass ziegelroth und giebt in's *Amethystrothe* ziehende Salze. Es hat also zwei bestimmt verschiedene isomerische Zustände. Das Lantan ist nur aus der Chlorverbindung mit Kalium reducirbar. Es ist ein *graues*, wie es scheint, *weiches* dehnbares Metall, das sich auf Kosten des Wassers oxydirt und ein alkalisch reagirendes Hydrat giebt. Das röthliche Oxyd verwandelt sich in Wasser, in der Wärme zum weissen Hydrat, das rothes Lackmuspapier nach einer Weile bläut.“

Berzelius hat das Lantanoxyd in Ceroxyd gefunden, welches ich aus dem Monazit ausgeschieden und ihm zu weiterer

Prüfung vor kurzem geschickt hatte. Es kommt darin mit Ceriumoxyd, Thonerde, Kalkerde, Zinnoxyd, Manganoxydul, Phosphorsäure u. s. w. vor. — Auch in dem *Gadolinit* von Ytterby ist das Lantanoxyd, wie ich vor einigen Tagen fand, enthalten.

C. Kersten.

XXVII.

Ueber ein einfaches Verfahren, den Eisengehalt der Eisenerze so wie anderer eisenhaltiger Körper zu bestimmen und das Verhältniss von Eisenoxyd und Eisenoxydul darin auszumitteln; nebst Bemerkungen über ein Eisenphosphat von Rabenstein bei Bodenmais.

Vom

Oberbergrath und Conservator Dr. FUCHS *).

Seitdem wir am kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt ein Mittel kennen, das Eisenoxyd vom Eisenoxydul mit aller Schärfe zu scheiden, hat es in vielen Fällen keine Schwierigkeit mehr, das quantitative Verhältniss dieser Oxyde zu bestimmen, wenn sie zusammen in Verbindung mit anderen Substanzen vorkommen **). Es giebt aber auch Fälle, wo sich dieses Verfahren nicht anwenden lässt, z. B. wenn Phosphorsäure vorhanden ist; und in diesem Falle befand ich mich unlängst, als ich ein Mineral von Rabenstein zu untersuchen bekam, worin mich die vorläufige qualitative Untersuchung Phosphorsäure, Eisenoxyd und Eisenoxydul erkennen liess. Da die bekannten und in diesem Falle anwendbaren Methoden umständlich sind und mir auch nicht sicher genug schienen, so bemühte ich mich, eine andere einfachere und zugleich zuverlässige ausfindig zu machen, und dieses ist mir, wie ich glaube, gelungen.

Diese Methode, welche nicht nur in dem gegebenen Falle anwendbar ist, sondern überhaupt zur Bestimmung des Eisengehaltes verschiedener Körper dient, will ich hier mittheilen

*) Aus den gelehrten Anzeigen der königl. bayr. Academie vom Verf. mitgetheilt.

**) S. hierüber neues Jahrb. der Chem. und Phys., Jahrg. 1831, Bd. II, S. 184.

und dann auch Einiges über das angeführte Mineral von Rabenstein sagen.

Sie gründet sich darauf, dass die Salzsäure, wenn der Luft der Zutritt nicht gestattet wird, gar kein Kupfer aufzulösen vermag, dass sie aber davon, wenn Eisenoxyd hinzukommt oder vorher schon darin enthalten ist, einen diesem entsprechenden Theil auflöst.

Dabei wird einerseits salzsaures Eisenoxydul, oder wenn man lieber will, Eisenchlorür, andererseits salzsaures Kupferoxydul oder Kupferchlorür gebildet. Wenn man nun ein genau gewogenes Quantum von Kupfer in eine Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd einträgt und so lange kocht, bis sich kein Kupfer mehr auflöst, die Flüssigkeit dann abgiesst und das unaufgelöste Kupfer mit Wasser gut abwäscht, trocknet und wägt, so erfährt man durch den Gewichtsunterschied, wie viel Kupfer aufgelöst worden.

Hiermit hat man Alles, was man zur Bestimmung des in der Salzsäure aufgelösten Eisenoxyds braucht; denn man darf nur mit der stöchiometrischen Zahl des Eisenoxydes (= 40) die aufgelöste Kupfermenge multipliciren und das Product mit der stöchiometrischen Zahl des Kupfers (= 31,7) dividiren. Der Quotient zeigt die Menge des Eisenoxydes an, welches in der Auflösung befindlich war. Es verhält sich nämlich die stöchiometrische Zahl des Kupfers zur stöchiometrischen Zahl des Eisenoxyds wie sich verhält das aufgelöste Kupfer zu x, d. i. zum Eisenoxyd, was bestimmt werden soll.

Will man das dem Eisenoxyd entsprechende Eisenquantum wissen, so darf man nur für die stöchiometrische Zahl des Eisenoxydes die des Eisens (= 28) einsetzen; die Rechnung bleibt übrigens die nämliche.

Wenn Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich in einem Körper vorhanden sind, so muss man, um jedes zu bestimmen, zwei Versuche machen. Bei dem einen wird die salzsaure Auflösung sogleich mit Kupfer gehörig gekocht, wodurch man herausbringt, wie viel Eisenoxyd darin ist; bei dem anderen wird zuerst das vorhandene Eisenoxydul auch auf das Maximum der Oxydation gebracht und im Uebrigen so verfahren, wie vorhin gesagt wurde. Von dem bei letzterem Versuche ausgemittelten Eisenoxyd wird das bei ersterem ausfindig gemachte abgezogen

und der herausgebrachte Rest durch Rechnung auf Eisenoxydul reducirt.

Ich will nun angeben, was zu thun und zu beobachten ist, um die Versuche gut durchzuführen und zuverlässige Resultate zu erhalten.

1. Was das bei diesen Versuchen in Anwendung zu bringende Kupfer anlangt, so muss es rein und insbesondere eisenfrei sein. Es ist daher rathsam, sich dasselbe aus Kupfervitriol durch Präcipitation mittelst Eisen und Auskochen des Präcipitats mit Salzsäure zu bereiten. Dieses wird zusammengeschmolzen und dann zu Blechen ausgewalzt, welche in 3—4 Linien breite Streifen geschnitten werden. Diese müssen vor dem Gebrauche nochmals mit Salzsäure ausgekocht werden, weil ihnen fast immer etwas Kupferoxydul anhängt, wodurch, wie leicht einzusehen ist, die Versuchs-Ergebnisse unrichtig würden. Wie viel man bei jedem Versuche Kupfer anwenden muss, so dass stets noch ein nicht unbedeutender wägbarer Theil unaufgelöst bleibt, wird man leicht bemessen können, wenn man bedenkt, dass, wenn sich 100 Theile Eisenoxyd in der Auflösung befänden, 80 Theile Kupfer völlig consumirt würden und dass, wenn man 100 Theile metallisches Eisen auflösen und auf das Maximum der Oxydation bringen würde, von 114 Theilen zugesetzten Kupfers nur sehr wenig unaufgelöst zurückbleiben könnte.

2. Die Salzsäure, welche rein und ziemlich concentrirt sein muss, ist im Uebermaasse anzuwenden — nicht nur darum, dass sie während der Operation, wobei immer ein bedeutender Theil verflüchtigt wird, bis an's Ende in hinreichender Menge vorhanden sei, sondern auch, damit das sich bildende salzsaure Kupferoxydul dadurch aufgelöst erhalten werde. Man kann auch, wenn man es für nöthig erachtet, gegen das Ende der Operation etwas Salzsäure nachtragen; sie muss aber erwärmt oder mit heissem Wasser versetzt sein.

3. Um alles in der Auflösung befindliche Eisen oder dessen Oxyd genau bestimmen zu können, muss, bevor das Kupfer eingetragen wird, Alles auf das Maximum der Oxydation gebracht sein, weil sonst, wie leicht zu begreifen ist, ein zu geringer Eisengehalt angezeigt würde. Man bedient sich zu diesem Zwecke gewöhnlich der Salpetersäure; allein diese ist hier nicht anwendbar, weil ein Ueberschuss derselben, selbst wenn

die Flüssigkeit fast bis zur Trockniss abgedampft wird, nicht ganz entfernt werden kann und dadurch auch ein Theil des Kupfers in Salzsäure auflöslich gemacht würde. Man muss daher entweder Chlorgas durch die Auflösung strömen lassen, oder, was weit bequemer ist, derselben chlorsaures Kali in hinreichender Menge zusetzen, — nicht in Pulverform, sondern in Krystallen, weil sonst die Zersetzung dieses Salzes zu rasch und mit starkem Aufwallen der Flüssigkeit erfolgt und viel chlorige Säure wirkungslos davongeht. Man hat sich dabei sehr in Acht zu nehmen, um nichts von den sich entwickelnden Dämpfen einzuathmen.

Hierauf muss man die Flüssigkeit zum Sieden bringen und 3—4 Minuten lang darin erhalten, um alles Chlor oder Chloroxyd zu verjagen. Dann darf man erst das Kupfer zusetzen; was aber nicht während des Siedens geschehen darf, weil dadurch ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit verursacht würde, wobei leicht einiger Verlust stattfinden könnte, der, so gering er auch wäre, den Experimentator bestimmen müsste, den Versuch als einen verunglückten zu betrachten und einen neuen anzufangen. Wenn die Flüssigkeit nur wenig abgekühlt ist, so dass sie nicht mehr siedet, so kann ohne Gefahr das Kupfer eingetragen werden. Rathsam ist es jedoch, besonders wenn viel Eisenoxydul vorhanden war, sich vorher zu überzeugen, ob Alles in Eisenoxyd verwandelt worden. Dieses geschieht dadurch, dass man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von der Flüssigkeit herausnimmt und in eine geringe Menge einer Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt. Wird diese dadurch braun, so kann man überzeugt sein, dass sich alles Eisen auf dem Maximum der Oxydation befindet; wird sie aber bläulich, so ist es ein Zeichen, dass noch Eisenoxydul vorhanden ist, und es muss noch etwas chlorsaures Kali zugesetzt werden. Es versteht sich übrigens wohl von selbst, dass diese Probe bei dem Versuche nicht zu machen ist, bei welchem man blos das neben dem Oxydul vorhandene Oxyd bestimmen will, wobei auch das Chlor oder chlorsaure Kali keine Anwendung findet.

4. Während der Operation ist dafür zu sorgen, dass die Luft nicht einwirken kann. Deshalb muss man, wenn das Kupfer eingetragen ist, die Flüssigkeit so schnell als möglich zum Sieden bringen und dieses ohne Unterbrechung fortsetzen. Da-

rum muss man auch die Operation in einem Kolben vornehmen, der aber doch ziemlich geräumig sein muss, damit nicht bei dem bisweilen stattfindenden Aufstossen der Flüssigkeit etwas hinausgeschleudert wird.

5. Als Kennzeichen für das Ende der Operation dient die Farbe der Flüssigkeit. Bald nachdem das Kupfer zugesetzt worden, wird sie dunkelbraun; nach einiger Zeit hellt sie sich aber auf und wird blass gelblich-grün. Wenn man beim fortgesetzten Kochen keine weitere Veränderung bemerkt, so kann man die Operation für beendigt ansehen. Bei der darauf folgenden Verdünnung mit Wasser muss sie sich wasserklar zeigen.

6. Um die Auflösung von dem unaufgelösten Kupfer zu entfernen, giesst man heisses Wasser zu und füllt den Kolben ganz damit an. Dann giesst man Alles sogleich ab und wiederholt dieses noch einmal. Zuletzt wird das rückständige Kupfer, das gewöhnlich einen bräunlichen Anflug hat, mit kaltem Wasser abgewaschen, bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet und gewogen; worauf die Berechnung folgt, wie oben schon gesagt wurde.

Wenn man alles dieses genau beobachtet, was keine Schwierigkeiten hat, so wird man bei mehrmaliger Untersuchung des nämlichen Körpers so übereinstimmende Resultate erhalten, als man nur wünschen kann. Zudem hat dieses Verfahren noch das Gute, dass die gewöhnlichen Nebenbestandtheile der Eisensteine keinen nachtheiligen Einfluss dabei ausüben und der Bestimmung des Eisengehaltes nicht hinderlich sind. Es können, so viel ich bis jetzt erfahren habe, ohne Nachtheil für diesen Process vorhanden sein: Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Kalk, Titanoxyd, Manganoxydul, Phosphorsäure, Schwefelsäure etc., indem bei ihrer Gegenwart nicht mehr und nicht weniger Kupfer aufgelöst wird, als wenn sie nicht vorhanden sind. Auch das Manganoxyd und das Manganhyperoxyd kann nicht schaden, da es bekanntlich beim Auflösen in der Wärme in Manganoxydul verwandelt wird. Ja, man könnte sich wahrscheinlich desselben mit Vortheil bedienen, um das Eisen auf das Maximum der Oxydation zu bringen, wenn es selbst ganz eisenfrei wäre.

Die Arsenikäsäure verhält sich nicht so indifferent wie die eben genannten Substanzen, es entstehen nämlich auf den Kupferblechen schwärzlich-graue Schuppen, welche sich leicht ab-

lösen und vor dem Löthrohre auf Kohle zu einem weissen und spröden Metallkorne (Arsenikkupfer) schmelzen. Dieses bemerkte zuerst Hr. Oberbergamtsassessor Bezold, welcher einen Arseniksäure-haltigen Brauneisenstein von Langenborn bei Kahl nach dieser Methode untersuchte. Ob sich auf diese Weise alles Arsenik abscheiden und quantitativ bestimmen lässt, kann ich noch nicht sagen; jedenfalls verräth sich dadurch seine Gegenwart.

Wir haben demnach hiermit eine *Eisenprobe auf nassem Wege*, welche sich hinsichtlich der Genauigkeit gewiss mit den besten auf trockenem Wege messen kann, eine Probe, die nicht kostspielig ist und keinen grossen Zeitaufwand fordert, indem in Zeit von 2 Stunden leicht Alles dabei abgemacht werden kann, wenn man alle Requisiten dazu bei der Hand hat. Diese Methode dient aber nicht blos die Eisensteine zu probiren, sondern auch den wahren Eisengehalt von Gusseisen und anderen Eisensorten auszumitteln und sie in dieser Hinsicht mit einander zu vergleichen.

Aus der vom unaufgelösten Kupfer abgegossenen Flüssigkeit kann man mit Eisen das Kupfer niederschlagen, um sich zu neuen Versuchen reines Kupfer zu bereiten; man kann auch Eisen und Kupfer zusammen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak abscheiden, um nachher in der Auflösung noch andere Bestandtheile, welche man in dem in Arbeit genommenen Eisen oder Eisensteine vermuthet, aufzusuchen.

Ich will nun einige Versuche anführen, welche ich grösstentheils blos in der Absicht anstellte, um diese Methode in Hinsicht ihrer Zuverlässigkeit zu prüfen. Dazu könnte am besten ganz reines Eisen dienen; denn wenn man dieses in Salzsäure auflöste und auf das Maximum oxydirte, so müsste hernach durch das aufgelöste Kupfer wieder eben so viel oder wenigstens sehr nahe so viel angezeigt werden als man zum Versuche genommen. Da es aber kein solches Eisen giebt, so muss man sich zu diesem Zwecke mit solchen Sorten begnügen, welche, nach ihren physischen Eigenschaften zu urtheilen, als nur sehr wenig verunreinigte zu betrachten sind. Kommen nun damit bei diesem Verfahren solche Resultate heraus, dass sie den bisherigen Erfahrungen nicht widersprechen, und findet auch die Theorie dagegen nichts einzuwenden, so wird man dasselbe als

hinreichend bewährt betrachten können und ihm vielleicht vor manchen anderen Methoden, den Eisengehalt zu bestimmen, den Vorzug einräumen dürfen.

Ich machte also zuerst mit mehreren Sorten von geschmeidigem Eisen einige Versuche und ging dann zu anderen über. Hiervon will ich nur wenige als Beispiele angeben.

1. 50 Gran sehr *weiches englisches Eisen*, welches ich vom Hrn. Hofmusikus Böhm erhalten hatte, wurden in Salzsäure aufgelöst und mittelst chlorsaurem Kali auf das Maximum oxydirt. Dazu wurden 85,8 Gran reines Kupfer gesetzt, wovon 29,6 Gran unaufgelöst blieben und mithin 56,2 Gr. sich aufgelöst hatten.

Berechnung des Eisengehaltes:

$31{,}7 : 28 = 56{,}2 : x = 49{,}64$, d. i. 99,28 p.C. reines Eisen.

Bei wiederholter Untersuchung ergab sich der Procentgehalt = 99,19.

2. 50 Gran *Clavierzaiten* wurden in der Hauptsache eben so behandelt wie das vorhergehende Eisen — nur mit dem Unterschiede, dass die Oxydation auf das Maximum mittelst Chlorgas geschah. Das aufgelöste Kupfer betrug 55,9 Gran, welchen 49,375 reines Eisen entsprechen. Der Procentgehalt dieser Eisensorte war mithin = 98,75.

Beim Auflösen derselben in Salzsäure setzte sich ziemlich viel Kohle ab, welche während des Durchströmens des Chlorgases durch die Auflösung völlig verschwand.

3. *Graues und weiches Gusseisen von der Maximilianshütte bei Bergen.*

50 Gran desselben wurden mit Salzsäure, chlorsaurem Kali und 80 Gr. Kupfer behandelt, wie No. 1. Das aufgelöste Kupfer betrug 53,4 Gran, welchen 47,16 Gran reines Eisen entsprechen, wie die Rechnung zeigt, nämlich:

$$\frac{28 \times 53{,}4}{31{,}4} = 47{,}16 = 94{,}33 \text{ p.C.}$$

Als Nebenbestandtheile dieses Eisens fand ich Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel, und zwar in folgendem Verhältnisse:

Kohlenstoff	3,43
Silicium	1,75
Phosphor	0,37
Schwefel	0,12
Eisen	94,33
	100,00.

Das Silicium schied sich als Kieselerde schon anfangs beim Auflösen des Eisens in Salzsäure mit etwas Kohlenstoff (Graphit 1,8 p.C.) vermengt aus und wurde von diesem mittelst Kali geschieden. Sie kam mir aber später noch einmal unter die Hand, nämlich bei der Bestimmung des Kohlenstoffes, welche ich beiläufig kurz anführen will.

Ich bediente mich dazu des salzsauren Eisenoxydes. Die Auflösung desselben wirkt, besonders wenn sie concentrirt ist, mit grosser Heftigkeit auf pulverisirtes Eisen ein und die Temperatur steigt von selbst fast bis zum Siedepuncte, wobei sich viel Wasserstoffgas und mitunter kohlenstoffhaltiges entwickelt. Dadurch würde man folglich den beabsichtigten Zweck nicht vollkommen erreichen; die Wirkung dieses Mittels muss daher gemässigt werden. Dieses bewerkstelligte ich dadurch, dass ich der etwas verdünnten Auflösung so lange kohlensauren Kalk zusetzte, bis sie eine dunkelbraune Farbe annahm und schon etwas Eisenoxyd niederzufallen anfing. Mit dieser Auflösung, in welcher die Salzsäure möglichst abgestumpft war, wurde das pulverisirte Eisen übergossen und 3 Tage unter öfterem Aufrühren bei gelinder Wärme digerirt, wodurch ohne merkliche Entwickelung von Kohlenwasserstoffgas die Abscheidung des Kohlenstoffes bewirkt wurde. Zugleich setzte sich auch ein starker Schlamm von Eisenoxydhydrat ab.

Als kein metallisches Eisen mehr zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Schlamm mit Salzsäure weggenommen, der kohlige Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht und weiter so verfahren, wie sich von selbst versteht.

Um den Phosphor- und Schwefelgehalt zu bestimmen, wurde aus der Auflösung, welche zur Bestimmung des Eisengehaltes gedient hatte, zuerst das Kupfer und Eisen durch hydrothionsaures Ammoniak, dann die Phosphorsäure durch salzsauren Kalk und zuletzt die Schwefelsäure durch salzsauren Baryt niedergeschlagen und weiter so verfahren, wie bekannt ist.

4. Krystallisirter Spatheisenstein aus dem Lobenstein'schen.

70 Gran wurden in Salzsäure aufgelöst, mittelst chlorsaurem Kali in salzsaures Eisenoxyd verwandelt und mit 60 Gran Kupfer gehörig gekocht, wovon sich 35,08 Gran auflösten.

Darnach berechnet sich der Gehalt von Eisenoxydul und Eisen, wie folgt:

a) 31,7 : 40 = 35,08 : x = 44,26 Gran Eisenoxyd;

b) 31,7 : 36 = 35,08 : x = 39,83 Gr. Eisenoxydul;

c) 31,7 : 28 = 35,08 : x = 30,98 Gr. Eisen.

Es sind mithin in 100 Theilen dieses Spatheisensteines, wie sich leicht durch Rechnung finden lässt, 56,9 Th. Eisenoxydul enthalten, welche 44,3 Th. Eisen gleich kommen und 91,68 Th. kohlensaurem Eisenoxydul entsprechen. Das, was von 100 Th. abgeht, nämlich 8,32, besteht in kohlensaurem Manganoxydul und vermuthlich auch etwas kohlensaurer Kalk- und Bittererde.

Ich untersuchte auch den geglühten Spatheisenstein, der bekanntlich durch das Glühen in Eisenoxyd und Eisenoxydul verwandelt wird; ich fand aber nicht, was ich zu finden gehofft hatte, nämlich, dass er wie der Magneteisenstein zusammengesetzt sei. Er enthielt viel mehr Oxydul und weniger Oxyd.

5. Eisenglimmer vom Gleissinger Fels im Fichtelgebirge.

70 Gran wurden in Salzsäure aufgelöst und der Auflösung wurde etwas chlorsaures Kali zugesetzt.

Beim Auflösen schied sich ein sandartiges Pulver ab, welches aus nichts als Quarz bestand und 5,2 Gran wog. Es wurde aber erst nach beendigter Operation gesammelt. Von 80 Gran Kupfer, womit die Flüssigkeit gekocht wurde, lösten sich 51,2 Gran auf, welche 64,6 Gr. Eisenoxyd entsprechen, wie die Rechnung zeigt:

$$\frac{40 \times 51{,}2}{31{,}7} = 64{,}6 \text{ Eisenoxyd} = 45{,}22 \text{ Eisen.}$$

Das Eisenoxyd und der Quarz zusammen machen 69,8 Gr. aus, so dass also nur ein Abgang von 0,2 Gr. stattfand.

Demnach sind in 100 Th. dieses Eisenglimmers 92,3 Eisenoxyd und 7,43 Quarz enthalten und sein Eisengehalt beträgt 64,7 p. C.

Bei einem zweiten Versuche, dessen Resultat in der Hauptsache mit dem des vorigen übereinstimmte, fand ich nur 5,46 p. C. Quarz. Er muss folglich sehr ungleich in diesem Eisen-

glimmer vertheilt sein. Auf keinen Fall ist darin Kieselerde mit Eisenoxyd chemisch verbunden.

Es mag überflüssig scheinen, dass ich bei diesem Versuche chlorsaures Kali in Anwendung brachte, da im Eisenglimmer das Eisen ohnehin schon als rothes Oxyd vorhanden ist; allein ich that es deswegen, weil die Varietät, mit welcher ich es zu thun hatte, etwas auf die Magnetnadel wirkte und daher etwas Eisenoxydul darin vermuthet werden konnte. Davon sind auch selbst manche Thoneisensteine nicht ganz frei, weshalb es öfters rathsam ist, auch bei Untersuchung dieser Eisensteine etwas chlorsaures Kali in Anwendung zu bringen, wenn man ihren Eisengehalt richtig bestimmen will.

6. *Krystallisirter Magneteisenstein.*

Wenn man darin nicht blos den Eisengehalt, sondern auch das Eisenoxyd und Eisenoxydul bestimmen will, so müssen 2 Versuche gemacht werden, wie oben schon gesagt wurde.

1. Versuch.

Die salzsaure Auflösung, wozu 50 Gran Magneteisenstein genommen wurden, behandelte ich, um das Eisenoxydul auch in Oxyd zu verwandeln, mit chlorsaurem Kali und kochte sie dann mit 50 Gran Kupfer, wovon 40,71 Gr. aufgelöst wurden. Das gesammte Eisenoxyd beträgt mithin

$$\frac{40 \times 40{,}71}{31{,}7} = 51{,}36 \text{ Gran} = 102{,}72 \text{ p. C.},$$

und der Eisengehalt macht 71,91 p. C. aus.

2. Versuch.

Dazu wurden ebenfalls 50 Gran Magneteisenstein genommen, welche, nachdem sie in Salzsäure aufgelöst waren, sogleich und ohne Zusatz von chlorsaurem Kali mit 50 Gran Kupfer gekocht wurden, um das darin präexistirende Eisenoxyd zu bestimmen.

Das aufgelöste Kupfer betrug 27,1 Gran und folglich das demselben entsprechende Eisenoxyd

$$\frac{40 \times 27{,}1}{31{,}7} = 34{,}2 \text{ Gr.} = 68{,}4 \text{ p. C.}$$

Wird das präexistirende Eisenoxyd (= 68,4) von dem beim ersten Versuche ausgemittelten gesammten Eisenoxyd

(= 102,72) abgezogen, so bleiben 34,32 Theile Oxyd, und diese sind

$$\frac{= 36 \times 34{,}32}{40} = 30{,}88 \text{ Eisenoxydul.}$$

Dieser Magneteisenstein enthält demnach, sehr nahe übereinstimmend mit der für dieses Eisenerz von Berzelius aufgestellten Formel ($\dot{F}\ddot{F}$), in 100 Th.

Eisenoxyd	68,40
Eisenoxydul	30,88
	99,28
Abgang	0,72
	100,00.

Bei der hier beschriebenen Verfahrungsart, den Eisengehalt zu bestimmen, kommt gleich viel auf richtige Rechnung wie auf genaue Manipulation an, wenn zuverlässige Resultate erzielt werden sollen; und ein Haupterforderniss dabei ist, dass die stöchiometrischen Zahlen, welche der Rechnung zum Grunde gelegt werden, ganz richtig seien. Berzelius nimmt, indem er den Sauerstoff = 100 setzt, für das Kupfer die Zahl 395,695 an, welche sehr nahe übereinstimmt mit 31,7, wenn nämlich der Wasserstoff (das Doppelatom) = 1 gesetzt wird, und diese Zahl habe ich auch beibehalten.

Das Eisen hat nach Berzelius die Zahl 339,213 in der Sauerstoffscala und sehr nahe 27,18 in der Wasserstoffscala. Allein diese Zahl scheint etwas zu klein zu sein; denn wenn man damit rechnet, so bleibt man ein Bedeutendes hinter dem wahren oder sehr wahrscheinlichen Eisengehalte der angeführten Körper zurück. Ich folgte daher, da ich keinen Grund habe, an der Richtigkeit des bei diesem Verfahren stattfindenden Processes zu zweifeln, in Hinsicht der stöchiometrischen Zahl des Eisens denjenigen, welche sie = 28 setzen; und dazu stimmen die erhaltenen Resultate so gut als man es nur verlangen kann.

Wenn man die Zahl des Eisens = 27,5 und die des Kupfers = 31,5 setzen wollte, so käme man vielleicht der Wahrheit am nächsten; was ich jedoch nicht bestimmt behaupten will *).

*) Beiläufig bemerke ich, dass, wie sich zwar von selbst versteht, diese Methode auch zur Bestimmung des Kupfergehaltes in

Ich komme nun zu dem *Eisenphosphat von Rabenstein*, welches die erste Veranlassung zu den vorstehenden Versuchen gegeben hat. Ich sagte schon, dass darin Eisenoxyd und Eisenoxydul mit Phosphorsäure enthalten sind; dazu kommt noch, wie die weitere Untersuchung zeigte, Manganoxydul nebst 9—10 p. C. Wasser und etwas phosphorsaurer Kalk, welcher wahrscheinlich nur als eingemengt betrachtet werden kann.

Die chemische Constitution dieses Minerals genau auszumitteln, war mir bisher noch nicht möglich, weil ich kein Exemplar habe erhalten können, welches nicht mit fremdartigen Substanzen verunreinigt oder nicht mehr oder weniger verwittert gewesen wäre. Der Eisengehalt fiel daher bei 3 Untersuchungen sehr verschieden aus; das Eisenoxyd überwiegt aber jedenfalls weit das Eisenoxydul. Bei einem kleinen Stücke, das ziemlich rein und frisch zu sein schien, ergaben sich durch die Untersuchung mit Kupfer 38,9 p. C. Eisenoxyd und nur 3,87 p. C. Eisenoxydul. Phosphorsäure erhielt ich einmal 25,52 und ein andermal 30,27 p. C.

In Salzsäure löst es sich mit Hülfe der Wärme leicht auf und die Auflösung ist roth wie die von Eisenoxyd; sie giebt aber mit Kaliumeisencyanid ein ziemlich starkes blaues Präcipitat.

Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht zu einer schwärz-

manchen Fällen anwendbar ist. Zu diesem Zwecke wird der kupferhaltige Körper in Salzsäure aufgelöst, wobei darauf zu sehen ist, dass alles Kupfer in Oxyd oder Chlorid verwandelt werde.

Die Auflösung wird unter Beobachtung der nöthigen Cautelen so lange mit Kupfer gekocht, bis sie eine blass olivengrüne Farbe annimmt und nach der Verdünnung mit Wasser farblos erscheint.

Es ist begreiflich, dass, wenn kein Eisenoxyd vorhanden ist, eben so viel Kupfer in die Auflösung übergehen muss, als sich schon vorher darin befand; weshalb man nur das rückständige regulinische Kupfer von dem in Anwendung gebrachten Quantum abzuziehen hat, um den Kupfergehalt des aufgelösten kupferhaltigen Körpers zu erfahren.

Wenn man z. B. eine Auflösung, zu welcher man 100 Gran reinen Malachits genommen, von dem man voraus schon weiss, dass er 57,5 Gran Kupfer enthält, mit regulinischem Kupfer gehörig behandelt, so wird man finden, dass sich darin, wenn auch nicht ganz genau, doch sehr nahe, so viel Kupfer auflöst, als im Malachit enthalten ist. Würde sich merklich weniger auflösen, so wäre es ein Beweis, dass der Malachit nicht rein war.

lich-grauen Kugel, welche nur sehr schwach auf die Magnetnadel wirkt.

Vorzüglich charakteristisch für dieses Mineral ist, dass es in ganzen und frischen Stücken eine dunkel grünlich-schwarze und im Striche eine gelblich-grüne Farbe hat. Nicht selten ist es aber theilweise, ja öfters durch und durch bräunlich, mitunter auch gelblich; was als ein sicheres Zeichen von Verwitterung zu betrachten ist, wozu es sehr geneigt zu sein scheint.

Es ist undurchsichtig oder nur höchst schwach an den Kanten durchscheinend.

Die frischen Stücke haben ungefähr die Härte des Apatits; die verwitterten sind weich.

Das spec. Gewicht eines reinen, aber nicht ganz frischen Stückes fand ich = 3,38.

Es kommt gewöhnlich mit Triphylin vor und beide sind oft innig mit einander gemengt, und das Gemenge, das eine schwärzlich-graue Farbe besitzt, zeigt unvollkommenen Blätterdurchgang, welcher nicht diesem Mineral, sondern dem Triphylin angehört. Der Triphylin ist manchmal auch nur stellenweise damit gemengt, wo er eine schwärzliche Farbe hat. Es giebt auch knollige Massen, welche auswendig aus verwittertem Triphylin und inwendig aus diesem Mineral bestehen, das auch gewöhnlich mehr oder weniger verwittert ist. Diese Knollen, woran sich bisweilen Krystallflächen von Triphylin erkennen lassen, sind fast immer hohl, und das in Rede stehende Mineral ist da öfters kleintraubig oder nierenförmig und zugleich kurzfasrig, in's Strahlige übergehend, aber, wie gesagt, gewöhnlich verwittert und nicht selten mit einem gelblich-grünen Anfluge überzogen.

Bisweilen findet es sich auch in kleinen derben Partien in Quarz und Feldspath (Albit) eingewachsen; und diese Varietät ist theils höchst feinkörnig blättrig, theils ganz dicht — auf dem Bruche uneben und matt.

Dieses ist Alles, was ich gegenwärtig über dieses Mineral zu sagen weiss. Obwohl die Charakteristik desselben noch nicht vollständig ist, so sind doch Gründe genug vorhanden, anzunehmen, dass es einer eigenen Species angehöre, für welche ich bezüglich auf seine Farbe im Ganzen und im Striche den

Namen *Melanchlor* in Vorschlag bringe. Vermuthlich gehört dazu auch der von Karsten untersuchte sogenannte Grüneisenstein und ein von Vauquelin analysirtes Eisenphosphat aus der Gegend von Limoges, welche beide Mineralien ich noch nicht zu Gesicht bekommen habe.

XXVIII.

Prüfung der Braunsteinerze auf Sauerstoffgehalt.

Von

F. C. FIKENTSCHER.

Als mir der verehrte Verfasser des vorstehenden Aufsatzes die höchst interessante Anwendung des metallischen Kupfers zur Bestimmung der Eisenoxyde mitgetheilt hatte, versuchte ich diese auch zur Ermittelung des Sauerstoffgehaltes der Manganerze anzuwenden. Nach dessen vortrefflicher Anleitung genügten auch wenige Versuche, um die Brauchbarkeit der neuen Probe herauszustellen. Die hierbei anzuwendenden allgemeinen Vorsichtsmaassregeln hat Fuchs so genau angegeben, dass es überflüssig wäre, noch etwas hinzufügen zu wollen, und ich beschränke mich daher auf diejenigen, welche durch die Eigenthümlichkeit der Manganerze bedingt werden.

In den Fabriken Deutschlands, welche Braunstein zur Entwickelung von Chlor gebrauchen, wird gewöhnlich Pyrolusit (weicher Braunstein) von Ilmenau oder Mähren verwendet, der mit mehr oder weniger Gestein vermengt ist, seltener Psilomelan (harter Braunstein) von Ilmenau oder Schneeberg. Ersterer wird von concentrirter Salzsäure ziemlich langsam, letzterer dagegen sehr rasch angegriffen. Da das bei der Probe gebrauchte Kupferblech der Wirkung des Chlors nur langsam nachgiebt, so ist es nöthig, die Auflösung des Braunsteins zu verlangsamen, ausserdem verflüchtigt sich Chlor.

Zu einer Probe mit Pyrolusit nehme ich auf 100 Gran des feingepulverten Erzes 400 Gran Kupferstreifen, welche zusammen 10—12 rheinl. Quadratzoll gross sind. Diese werden ein wenig gewunden, damit sie in der Flüssigkeit nicht dicht auf

einander liegen können. Diese Menge Kupfer giebt dem Versuche grössere Sicherheit und Schnelligkeit. Erz und Kupfer werden in einen Glaskolben gebracht, welcher 4—5 Unzen Wasser hält, mit 700 Gran Salzsäure von 1,12 spec. Gew. übergossen und nun fleissig geschüttelt. Nach 10—12 Minuten ist der grösste Theil des Erzes aufgelöst und die Flüssigkeit dunkelgrün geworden. Durch darauf folgendes anhaltendes Kochen verwandelt sich deren Farbe in Dunkelbraun, welches allmählig heller wird und nach etwa 20 Minuten so weit entfärbt ist, dass lange fortgesetztes Kochen nichts mehr daran ändert. Die Arbeit wird durch grösseren Zusatz von Salzsäure beschleunigt, durch weniger oder schwächere Säure verzögert, indessen wird durch ersteres eine sehr lästige Menge Salzsäuredampf entwickelt *).

Zur Prüfung von Psilomelan wird obige Menge Salzsäure mit 500 Gran Wasser verdünnt, übrigens wie oben verfahren. Das Schütteln der Probe darf noch weniger versäumt werden, weil die Einwirkung sehr schnell ist, weshalb es im Sommer gut ist, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlen.

Die gebrauchten Kupferbleche haben bei den angegebenen Verhältnissen nur etwa den dritten Theil ihres Gewichtes verloren und können, nachdem der darauf haftende schwärzliche Ueberzug abgescheuert ist, wieder gebraucht werden. Es ist jedoch nicht rathsam, die Abnützung weiter zu treiben, weil die sehr dünnen zerfressenen Kupferreste das Auswaschen unbequem machen.

Enthielte das Erz zugleich Eisenoxyd in erheblicher Menge, so wird ein zweiter Versuch angestellt, indem man die Probe vorher *ohne Kupferstreifen* aufkocht, so lange als sich Chlor entwickelt, dann erst solche nachträgt und nun noch so lange kocht, bis sie sich nicht mehr entfärbt. Die aufgelöste Menge Kupfer wird von dem bei der Hauptprobe erhaltenen Verluste abgezogen.

Der *reine* Pyrolusit von Ilmenau gab bei vielen Untersuchungen Resultate, welche nur sehr wenig unter einander ab-

*) Das Auswaschen wird, wie im vorhergehenden Aufsatze angegeben, bewirkt.

wichen, wenn dieselbe Kupfersorte zur Probe genommen wurde; der Kupferverlust schwankte auf 100 Braunsteinerz zwischen 142,3 und 142,8, was im Mittel 79,85 Chlorprocenten entspricht.

Psilomelan von Ilmenau ist meist innig verwachsen mit Pyrolusit, so dass er in verschiedenen Exemplaren verschiedenen Sauerstoffgehalt zeigt. Man findet Abstufungen, welche von 60 — 70 Chlorprocente zeigen. Jener von Schneeberg, welcher einen glänzend muschligen Bruch zeigt, ist gleichförmiger und giebt 60,2 Chlorprocente.

Von den gewöhnlich im Handel vorkommenden Braunsteinsorten von Ilmenau und dessen Umgegend habe ich sehr viele untersucht und dabei Abweichungen (nach entsprechenden Chlorprocenten) von 55 bis 79 erhalten; da diese aber nur von der mehr oder weniger guten Scheidung an der Grube und von der Laune oder Gewissenhaftigkeit der Verkäufer, und nicht von der Eigenthümlichkeit der Erze abhängen, so würde eine Aufzählung der Resultate ohne allgemeines Interesse sein.

Die hier mitgetheilte Notiz wird dem technischen Chemiker nicht unwillkommen sein, indem sie vor den früher bekannt gemachten Prüfungsmethoden wesentliche Vorzüge besitzt. Sie gestattet für den vorgesetzten Zweck grosse Genauigkeit und nimmt weniger Vorrichtungen und noch weniger Zeit in Anspruch als irgend eine Methode. Bei einiger Uebung ist man im Stande, 2 Proben in einer Stunde zu machen. —

XXIX.

Ueber die Darstellung künstlicher Rubine.

Von

Dr. L. ELSNER.

Nach einer Angabe von Gaudin, die im Auszuge bekannt gemacht wurde, in Erdm. *Journ. f. prakt. Chem. Bd. 12, Heft 7 u. 8, 1837*, ist es diesem gelungen, künstliche Rubine nachzubilden durch Schmelzen von Thonerde (Ammoniakalaun mit Zusatz von einigen Hunderttheilen chromsaurem Kali) vor dem Knallgasgebläse oder dem Marcet'schen Sauerstoffgebläse. Die geschmolzenen kleinen Kugeln zeigten nach dieser Angabe zum Theil Form, Härte, Spaltbarkeit des ächten Rubins. — Diese Angabe zu prüfen, stellte ich folgenden Ver-

such an: Es wurde Ammoniakalaun dargestellt und die schönsten Krystalle davon ausgesucht. Diese wurden durch Trocknen im Sandbade ihres Krystallwassers beraubt und das erhaltene schneeweisse Pulver innig gemischt mit 2—3 p. C. saurem chromsaurem Kali. Die so erhaltene Mischung wurde nun in eine Vertiefung gelegt, die in eine Charmotteplatte gemacht worden war, und der Flamme des Knallgases ausgesetzt. — Das Knallgas strömte aus 2 Gasometern aus, die durch Kautschukröhren und eine Glasröhre mit einander verbunden waren und von welchen dem Sauerstoffgasometer der zu diesem Versuche sehr brauchbare Daniell'sche Knallgasgebläsehahn angeschraubt wurde. — Das durch die Flamme einer einfachen Alkohol-Handlampe angefachte Knallgas schmolz das Pulver der Mischung anfangs zu einer grünen, im Verlaufe des fortdauernden Einwirkens zu einer rothen Masse. — Das Pulver war nach kurzer Zeit theils zu kleinen Kugeln, theils zu kleinen halbkugelförmigen Anhäufungen geschmolzen. — Diese zeigten reinen Glasglanz, hatten die Härte des Corund, denn sie ritzten Topas, und besassen eine angenehm rosenrothe Farbe, ähnlich der Farbe der sogenannten Salamsteine. — Das Resultat dieses Versuches bestätigt demnach ganz die von Hrn. Gaudin gemachte Angabe *).

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Von Jacob Berzelius. Im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. 18. Jahrg. 1. Heft. Physik, unorganische Chemie und Mineralogie. Tübingen, bei Laupp. 1839.

Lehrbuch der Chemie. Von J. Berzelius. Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt von F. Wöhler. 3. Aufl. 8. Bd. 6. Heft. Dresd. u. Lpz. Arnold'sche Buchhandl. 1839.

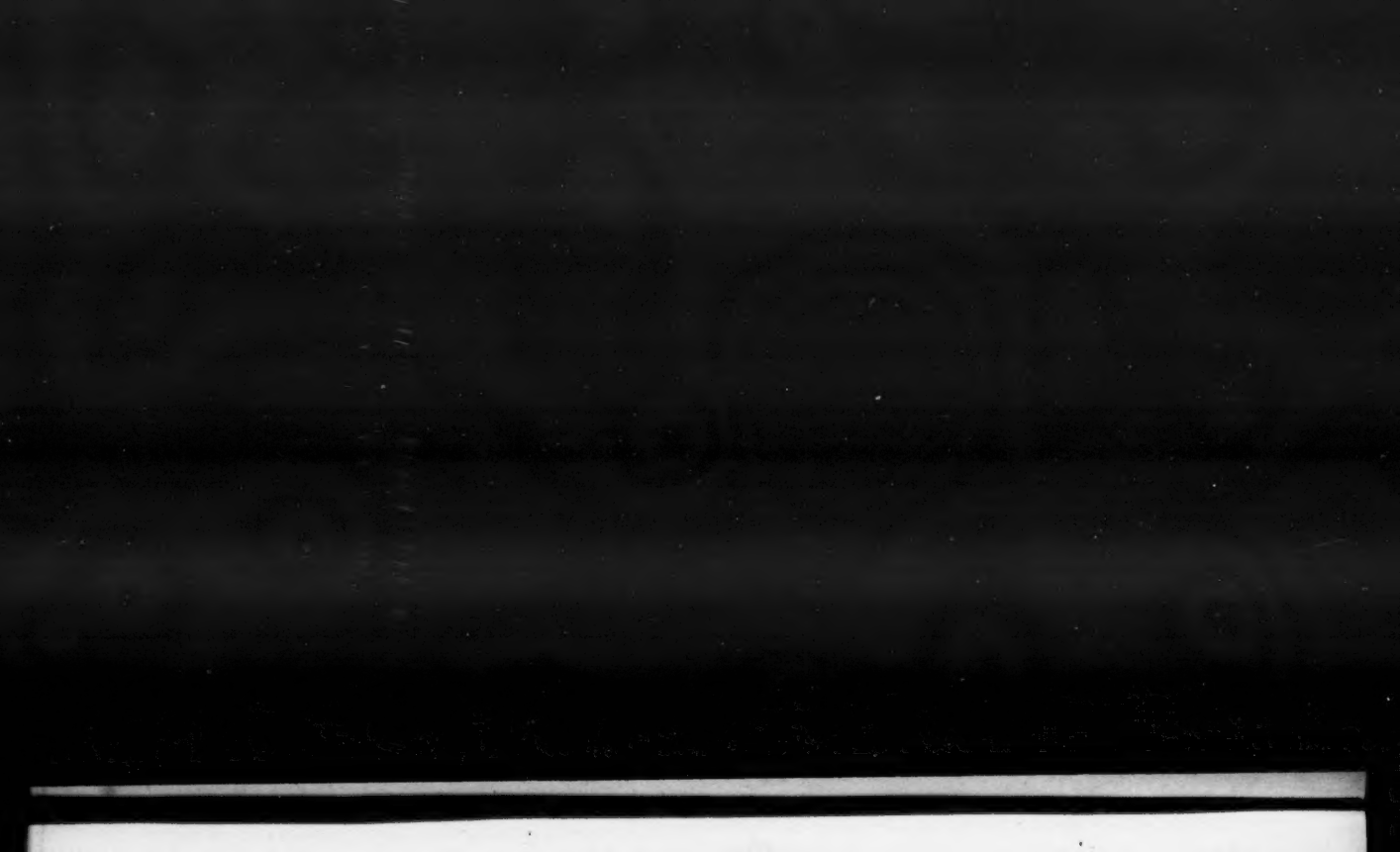
Desselben Werkes 9. Bd. 1. Heft.

Pelouze, père et fils, Traité de l'éclairage au gaz tiré de la houille, des bitumes, des lignites, de la tourbe, des huiles, des résines, des graisses etc. avec un Atlas. 24 Pl. in-8o. Par. 12 Fr. (4 Thlr. 12 Gr.)

Reid, Elements of Chemistry, scd. edit. 8. 18 Sh.

Parkes, Treatise on Chemistry. 12. 4½ Sh.

*) Vgl auch die übereinstimmenden Versuche von Böttger, Ann. der Pharmacie. Januar 1839.



XXX.

*Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.**)

VII. *Schreiben des Hrn. v. Berzelius an Hrn. Pelouze.*

(Compt. rend. 1839. T. VIII, p. 352.)

Stockholm, den 22. Februar 1839.

Vor vierzehn Tagen habe ich in der Academie zu Stockholm eine Denkschrift gelesen, welche einige Tagesfragen aus der organischen Chemie behandelte. Ich habe darin die Oxyde der zusammengesetzten Radicale betrachtet, so wie die davon unzertrennliche Frage: *Welches ist die grösste Anzahl der Sauerstoffatome, die sich in einem Oxyde, sei es eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals, finden können?* Diese Frage, von der ich, wenn ich nicht irre, Sie schon einmal unterhalten habe, ist von so ausserordentlichem Interesse, dass es mich überrascht, sie von den Chemikern nicht untersucht zu sehen. Ihre vollständige Lösung ist für diesen Augenblick unmöglich; aber man kann sagen, dass wir keine bestimmten Thatsachen besitzen, wo das Maximum der Zahl 7 überschritten wäre. Wenn die bestimmte Erfahrung bewiese, dass diess wirklich das Maximum sei, so begreifen Sie, welchen Einfluss diese Betrachtung auf unsere Art und Weise, die Zusammensetzung der Oxyde zusammengesetzter Radicale anzusehen, ausüben müsste.

Diess führt mich zu einer Prüfung der neuen Theorie des Hrn. Liebig, welche er in seiner Abhandlung über die Zusammensetzung der organischen Säuren *(Annales de Chimie et de Physique T. LXVIII, p. 5.)* auseinandersetzt. Meine Versuche haben vollkommen die Ansichten bestätigt,

*) Die früheren hierher gehörigen Abhandlungen sind: I. Ueber die Constitution der organischen Säuren von Dumas und Liebig, Journ. B. XIV, S. 304. II. Schreiben des Hrn. v. Berzelius an Hrn. Pelouze, ibid., S. 350. III. Note des Hrn. Pelouze, ibid., S. 368. IV. Antwort des Hrn. Dumas auf den Brief v. Berzelius, ibid., S. 449. V. Antwort des Hrn. Liebig auf den Brief v. Berzelius, Journ. B. XV, S. 55. VI. Liebig's Brief an den Präsidenten der Pariser Academie, ibid., S. 58. (Die Red.)

welche ich Ihnen in meinem Schreiben vom 16. August 1838 mitgetheilt habe. *)

Ich habe einen unbestreitbaren Beweis aufgefunden, dass der Einfluss einer Temperatur von + 180° die Citronensäure in den citronensauren Salzen in eine Verbindung von $C_4 H_2 O_3 + 2C_4 H_4 O_4$ umwandelt. Ich werde die erste dieser Säuren *Aconitsäure* nennen, da sie dieselbe Zusammensetzung hat und dieselben Salze giebt wie diese Säure, welche man übrigens nicht mit ihren beiden Säuren, der *Malein-* und *Paramaleïnsäure* verwechseln darf, deren Eigenschaften von denen der Aconitsäure sehr abweichen. (Was die Darstellung der Aconitsäure durch Einwirkung einer höheren Temperatur auf die Citronensäure betrifft, so sehen Sie mein Lehrbuch der Chemie. Brüsseler Ausgabe T. I, S. 234.)

Das umgewandelte citronensaure Natron bringt, wie Sie wissen, durch Behandlung mit Wasser das gewöhnliche citronensaure Natron wieder hervor. Wendet man statt dessen Alkohol von 0,80 bis 0,82 an, so wird noch eine grosse Menge citronensaures Natron wiedererzeugt; wenn man indessen den Alkohol verdampft, so erhält man einen eigenthümlichen, freilich sehr geringen Rückstand, welcher indessen alle Eigenschaften des aconitsauren Natrons zeigt.

Ich habe das veränderte citronensaure Silberoxyd untersucht, indem ich es der Einwirkung von Alkohol aussetzte, der mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure gemischt war, jedoch in zu geringer Menge, um das citronensaure Salz vollständig zersetzen zu können; ich schüttelte das Gemenge so lange, bis eine saure Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr dadurch gefällt wurde. Beim Verdunsten hinterliess der Alkohol einen farblosen Rückstand, welcher, in Wasser aufgenommen und der Selbstverdunstung überlassen, nicht mehr krystallisirte und vollkommen der Säure ähnelte, welche man erhält, wenn man $H_2 O + C_4 H_4 O_4$ schmilzt und so lange erhitzt, bis sie anfängt gelblich zu werden. In diesem Rückstande findet sich die künstliche Aconitsäure, welche nicht wieder Citronensäure hervorbringt.

Sättigt man die aus dem veränderten citronensauren Salze

*) Journ. XIV, 350.

erhaltene Säure mit kohlensaurem Natron und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt das citronensaure Salz; aber man sieht sehr bald, dass sich eine Mutterlauge bildet, welche ein leicht lösliches, schwer krystallisirbares Salz enthält. Alkohol von 0,833, welcher das citronensaure Natron nicht auflöst, trennt dasselbe von dem aconitsaurem Salze, und man erhält beide Salze fast in den von der Theorie angezeigten Verhältnissen.

Es giebt zwei citronensaure Silberoxyde; das eine bildet sich im ersten Augenblicke der Fällung. Es ist $AgO + C_4H_4O_4$; das andere bildet sich aus diesem; seine Bildung geht sehr schnell vor sich, wenn man die Flüssigkeit bis 60° erwärmt; sehr langsam hingegen bei der gewöhnlichen Lufttemperatur. Es verändert dabei sein Ansehen und nimmt die Form eines krystallinischen schweren Pulvers an, zuweilen aus Krystallen, die schon dem unbewaffneten Auge sichtbar sind, zusammengesetzt. Wäscht man das erste Salz schnell bei einer niedrigen Temperatur, lässt es zwischen oft erneutem Fliesspapier abtropfen und trocknet es sodann in einem vollkommen luftleeren Raume, so kann man es trocknen, wenn auch nicht ohne alle Veränderung, doch so, dass der grösste Theil unverändert bleibt. Dieses Salz giebt, bis zu 60—100° erwärmt, dann Wasser ab.

Dieser Versuch beweist, dass die Citronensäure, wenn sie entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden ist, bei einer gewissen Temperatur eine Umwandlung erleidet, wodurch sie in zwei Atome Citronensäure und ein Atom Aconitsäure übergeht. In der Verbindung der doppelten Säure mit Basen wandelt das Wasser von Neuem die Aconitsäure um, indem Citronensäure gebildet wird; in den wasserhaltigen doppelten Säuren indessen findet dies nicht statt.

Wird der umgewandelte Brechweinstein unter absolutem Alkohol mit einem Strom von Schwefelwasserstoff behandelt, so zersetzt er sich langsam. Wird sodann der absolute Alkohol in grosser Menge und heiss angewendet, so zieht er ein saures Kalisalz und eine gewisse Quantität Schwefelantimon aus, welches niederfällt, wenn der Alkohol abdestillirt wird. Man erhält einen gummiähnlichen Rückstand, der sehr leicht in Wasser löslich ist, wodurch er vom Schwefelantimon getrennt werden kann. Diese Auflösung hinterlässt bei + 80°

einen glasigen, durchsichtigen Rückstand, welcher das Lackmuspapier stark röthet, einen sauren Geschmack besitzt, sich bei hoher Temperatur ohne den, der Weinsteinsäure eigenthümlichen Geruch zersetzt, indem kohlensaures Kali zurückbleibt. Die Quantität dieses sauren Salzes, die man erhält, ist nicht sehr gross im Verhältniss zu dem angewendeten Brechweinstein, da das Antimonoxyd ein Atom Wasser mehr bildet, als nöthig, um die Weinsteinsäure wieder herzustellen. Was man indessen erhält, reicht jedenfalls hin, um zu beweisen, dass die Weinsteinsäure umgeändert war. Ich habe die Zusammensetzung dieses neuen Salzes noch nicht untersucht, doch ist es einleuchtend, dass sie $KO + C_4H_2O_4$ ist; auf diese Weise wird die Umwandlung des Brechweinsteins ganz befriedigend erklärt.

Sie erinnern sich, dass Hr. Payen bei der Untersuchung des Bleiamylats gefunden zu haben glaubt, dass das Amidon in dieser Verbindung bei 180° ein Atom Wasser verliere und dass aus $2PbO + C_{12}H_{20}O_{10}$, was es vorher war, $2PbO + C_{12}H_{18}O_9$, werde, was daher die wahre Zusammensetzung des Amidons sei. Ich bedauere es, sagen zu müssen, dass meine Versuche mit denen des Hrn. Payen nicht übereinstimmen. Ich habe das Bleiamylat nach seiner Methode dargestellt, was sehr gut gelingt. Ich habe das Amylat ein wenig unter 130° getrocknet, wie diess Hr. Payen selbst gethan hat, und habe gefunden, dass es bei dieser Temperatur noch unverändertes Amidon darstellt bis auf eine sehr geringe Quantität, welche in Dextrin verwandelt war. Dieses Amylat fängt schon bei 160° an sich gelb zu färben, und nachdem es einige Zeit bei 179° erhalten worden ist, hat es sich blass citronengelb gefärbt. 6 Grammen des bei 129° getrockneten Bleiamylats haben bei diesem Versuche kaum 0,03 an Gewicht verloren. Eine grosse Menge des Amidons war in gefärbtes Dextrin verwandelt worden, welches ich trennte, indem ich die Verbindung unter Wasser mit einem Kohlensäurestrom behandelte; der andere Theil war nichts als durch Hitze gelb gefärbtes Amidon.

Das Amidon erleidet also nicht eine Umwandlung, welche der in Rede stehenden analog wäre.

Hr. Peligot hat über den Rohrzucker dieselbe Beobachtung gemacht wie Hr. Payen über das Amidon und hat für den

Zucker die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ angegeben. Dieses Resultat hat er aus der Analyse des bis zu 170° erhitzten Bleisacharats gezogen. Er hat gefunden, dass der freie Zucker, bis zu 180° erhitzt, zusammengesetzt ist wie $C_{12}H_{18}O_9$ und dass er sich unter diesen Umständen in Caramel oder den zerfliesslichen Zucker umwandelt, welcher sich im unkrystallisirbaren Syrup findet. Es ist sehr natürlich zu glauben, dass der Zucker, sei er frei oder mit Bleioxyd verbunden, in der Wärme dieselbe Veränderung erleide, besonders da die Analyse dieselbe Zusammensetzung in diesen beiden Rückständen angiebt.

Ich habe die Versuche des Hrn. Peligot mit einem Bleisacharat wiederholt, zu dessen Bereitung der Zucker aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt war, um jede Spur des Syrups oder des Caramels abzuscheiden. Ich habe gefunden, dass das Bleisacharat schon zwischen 160—165° Wasser zu verlieren beginnt und dass man nicht einmal 170° bedarf, um es vollständig auszutreiben. Der Verlust war mit dem des Hr. Peligot übereinstimmend. Das, höchstens bis 169° erhitzte Sacharat wurde einmal durch Kohlensäure, einmal durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In beiden Fällen erhielt ich eine farblose Flüssigkeit, welche sich während der Concentration nach und nach gelb färbt und, nachdem sie bei 80° verdampft war, einen Syrup hinterliess, welcher nach langer Zeit, selbst unter den zur Krystallisation günstigsten Bedingungen, keine Spur eines krystallisirten Zuckers hinterliess. Wurde dieser Syrup in Alkohol von 0,833 gelöst und durch Aether gefällt, so schlug sich eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit nieder, welche zu dick war, um zu fliessen.

Dieser Versuch beweist, dass der Zucker sich in Caramel umwandelt, gleichgültig, ob er mit Bleioxyd verbunden ist oder nicht. Die Zusammensetzung des Rohrzuckers ist daher $C_6H_{10} + O_5$, die des Caramels $C_4H_6O_3$, während die Bleiverbindung wahrscheinlich $2PbO + 3C_4H_6O_3$ ist.

Hr. Peligot hat ein Barytsacharat entdeckt, welches er als $BaO, O_{12}H_{18}O_9 + 2H_2O$ ansieht. Dieses Sacharat vermindert bei einer Temperatur von 200° nicht sein Gewicht. Wie soll man es begreifen, dass zwei Atome Wasser bei dieser Temperatur in dem Salze zurückbleiben? Verändert man die Formel in $BaO, C_6H_{10}O_5 + H_2O, C_6H_{10}O_5$, d. h. be-

trachtet man die Verbindung als ein Doppel-Sacharat von Wasser und Baryt, analog dem Weinstein oder dem Doppelsalz von weinsteinsaurem Wasser und weinsteinsaurem Kali, so hat man keinen Grund anzunehmen, dass ein Atom Wasser aus dem Zucker früher austrete, als er selbst zersetzt würde. Diese beiden Erscheinungen treten zu gleicher Zeit ein und wir wissen, dass der Weinstein uns dieselbe Erscheinung darbietet.

Diese Versuche beweisen unwiderleglich, dass das bei dieser Art von Reactionen ausgetriebene Wasser nicht als solches in der organischen Materie präexistirt, sondern dass es durch eine wirkliche Art von Umwandlung gebildet wird, die man verkannt hat, weil man versäumte, die durch den Einfluss der Wärme erzeugten Körper zu studiren.

VIII. *Erwiderung des Hrn. Dumas auf vorstehendes Schreiben.*

(Ibid. p. 528.)

— — — Der berühmte schwedische Chemiker glaubt, dass die Citronensäure die Formel beibehalten müsse, welche er ihr früher beigelegt hat. Wenn das erhitzte citronensaure Natron, wenn das citronensaure Silberoxyd eine Zusammensetzung besitzt, welche sich mit dieser Formel nicht vereinigen lässt, so erklärt Hr. Berzelius diess durch die Bildung einer neuen Säure auf Kosten der Elemente der Citronensäure.

Herr Dumas glaubte, dass unter vielen Mitteln, um jede Schwierigkeit in dieser Hinsicht zu heben, die Analyse des Citronenäthers eines der geeignetsten sei.

In drei Analysen fand nun Hr. Dumas im Citronenäther 52,3 Kohlenstoff, 7,2 Wasserstoff, was ganz entschieden beweist, dass die Formel des Citronenäthers durch $C_{12} H_{10} O_{11}$, $3C_4 H_{10} O$ dargestellt wird.*) Es ist kaum zu glauben, dass die im Citronenäther enthaltene Säure nicht wirklich mehr Citronensäure sein sollte, denn der Aether besitzt keine der umändernden Eigenschaften, welche das Natron oder das Silber-

*) Die Formel welche Hr. Dumas entwickelt, giebt nach der Berechnung 52,65 C und 7,16 H, während die Formel $C_4 H_4 O_4 + C_4 H_{10} O$ 51 C, 7,3 H giebt. (Die Red.)

oxyd darbieten können. Hinsichtlich der Weinsteinsäure, welche in dem wasserfreien Brechweinstein vier Aequivalente Wasser verliert und welche unter diesen Umständen nicht mehr Weinsteinsäure sein würde, oder wenigstens nicht mehr ganz genau Weinsteinsäure wiedererzeugen könnte, hat sich Herr Dumas mit Hr. Piria überzeugt, dass der Brechweinstein des Bleies $C_8 H_8 O_{10}$, $PbO, Sb_2 O_3$, welcher beim Trocknen $C_8 H_4 O_8$, $PbO, Sb_2 O_3$ wird, bei der Zersetzung unter absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoffgas gewöhnliche und krystallisirte Weinsteinsäure giebt. — —

Hr. Dumas erwähnt noch die Versuche, welche Hr. Peligot und Hr. Payen, veranlasst durch Hrn. Berzelius's Schreiben angestellt haben; wir theilen in Nachstehendem die Bemerkungen dieser beiden Gelehrten in extenso mit.

IX. *Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats von Eugène Peligot.*

(Ibid. p. 530.)

Vor vier und zwanzig Jahren hat Hr. Berzelius eine Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd kennen gelehrt, aus deren Analyse er das Atomgewicht des Zuckers und die Elementarzusammensetzung dieses Körpers im wasserfreien Zustande ableitet; die Formel $C_{12} H_{20} O_{10}, 2PbO$ stellt nach ihm die Zusammensetzung dieses Bleisacharats dar.

In der Denkschrift, welche ich im Jahre 1838 über die chemische Natur der Zuckerarten bekannt gemacht habe, habe ich festzustellen gesucht, dass diese Formel nicht mit der Analyse dieses Salzes übereinstimmt, wenn es gehörig getrocknet ist; ich wiederholte sehr oft die Bestimmung der Elemente und habe regelmässig aus dem Salze des Hrn. Berzelius wenigstens 59,0 Bleioxyd erhalten, während nach der angeführten Formel nur 57,7 dieser Basis darin enthalten sein können. Ich glaubte mich daher für berechtigt halten zu dürfen, für das Bleisacharat eine neue Formel und für den Zucker in seinen Verbindungen ein neues Atomgewicht aufzustellen.

Erst nach vielen Zweifeln und sehr vielfältigen Versuchen, Resultate zu erhalten, welche mit denen des Hrn. Berzelius übereinstimmen, habe ich die Formel $C_{12} H_{18} O_9, 2PbO$ an die

Stelle derjenigen gesetzt, welche für ihre Genauigkeit den Namen des berühmten schwedischen Chemikers hatte.

In einem kürzlich in der Akademie verlesenen Briefe erkennt Hr. Berzelius die Genauigkeit meiner Analysen, die er wiederholt hat, an, bestreitet indessen die Schlüsse, welche ich daraus gezogen habe und welche die Zusammensetzung des wasserfreien oder mit Basen verbundenen Zuckers betreffen. Er sagt, er habe durch eine Säure das Bleisacharat zersetzt, welches bis höchstens zu 169° erhitzt worden war; die farblose Flüssigkeit lieferte einen Syrup, welcher nach langer Zeit keine Spur eines krystallisirten Zuckers gab. Hr. Berzelius schliesst aus diesem Versuche, dass das Bleisacharat, welches ich analysirt habe, bei einer zu hohen Temperatur getrocknet worden war und keinen Zucker mehr enthielt. Dieser Körper war, seiner Meinung nach, in Caramel umgewandelt worden, welcher in der That im freien Zustande ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Zucker in der Bleiverbindung, welche ich untersucht habe. Er fügt hinzu, die Zusammensetzung des Rohrzuckers sei immer $C_8 H_{10} + 5O$, d. h. es sei ein oxydirter Kohlenwasserstoff.

Die Analyse des Bleisacharats war der Ausgangspunct meiner theoretischen Deductionen über die chemische Constitution der Zuckerarten; man wird den Eifer begreifen, welchen ich aufwenden musste, um die Resultate des Hrn. Berzelius meinerseits festzustellen und die Irrthümer, welche ich bei dem Studium der Eigenschaften dieses Salzes begangen haben würde, aufzufinden; ich musste glauben, dass ein negatives Resulat, wie das der Nichtkrystallisation eines Syrups, selbst wenn es von Hrn. Berzelius herrührt, nicht hinreiche, um die Existenz des Caramels festzustellen, der von einer intensiv schwarzen Farbe ist, und zwar in einem weissen Salze, welches stets, wie die bestimmtesten und am wenigsten veränderten Salze, in seinen Elementen dasselbe Verhältniss zeigt.

Ich wollte zunächst erfahren, unter welchen genauen Temperaturverhältnissen man das Trocknen des Bleisacharats unternehmen muss, dass es die Zusammensetzung darbietet, welche früher von Berzelius gefunden worden war. Eine gewisse Menge dieser Verbindung, mit der höchsten Sorgfalt nach den bekannten Methoden bereitet und von krystallinischem

Gefüge, wurde in einem Salzwasserbade bei 106° C. getrocknet. Nach einigen Stunden verlor das Salz durch fortgesetztes Trocknen nichts mehr an Wasser, wurde daher der Analyse unterworfen. Ich fand darin:

Bleioxyd	59,1
Kohlenstoff	19,0
Wasserstoff	2,6
Sauerstoff	19,3
	100,0.

Da diese Zahlen so gut als möglich mit der neuen Formel übereinstimmen, welche ich aufgestellt habe und die Hr. Berzelius verwirft, so glaubte ich untersuchen zu müssen, ob das analysirte Salz noch krystallisirten Zucker enthielte. Ich zerlegte es durch flüssige Chlorwasserstoffsäure, nachdem ich es in Alkohol vertheilt hatte, und erhielt eine farblose Auflösung, welche durch Verdampfen im luftleeren Raume nach einigen Tagen eine vollkommene Krystallisation von Candiszucker lieferte.

Ich glaubte darauf, dass ich bei Anwendung einer Temperatur nur von 100° C., wie es Herr Berzelius gethan hatte, dazu gelangen würde, die Zahlen zu erhalten, welche er angenommen hat und noch annimmt; ich trocknete also in einem Bade von reinem kochenden Wasser und einem trocknen Luftstrom, welcher von Kohlensäure befreit worden war, Bleisacharat von einer andern Bereitung. Als das Salz aufgehört hatte einen Verlust zu erleiden, stellte ich die Analyse an, welche mir gab:

Bleioxyd	59,0	
Kohlenstoff	19,0	19,1
Wasserstoff	2,7	2,6.

Diess sind immer dieselben Zahlen.

Bei 100° also oder vielmehr noch unter 100°, denn die kalte Luft, welche ununterbrochen über dieses Salz hinstreicht, muss die Temperatur desselben um einige Grade erniedrigen, verliert das Bleisacharat alles sein Wasser, und zwar dieselbe Menge wie bei 106°, 130°, 170° C.; denn ich habe nachgewiesen, dass der Wasserverlust, wenn man dasselbe Salz nach und nach dieser Temperatur aussetzt, nicht beträchtlicher wird.

Es war übrigens nichts leichter, als krystallisirten Zucker aus dem bei 100° getrockneten Bleisacharat auszuscheiden.

Ich habe mir daher bei meiner ersten Arbeit eine unnütze Mühe gegeben, indem ich das der Analyse unterworfene Salz bei 170° trocknete. Indessen da ich stets weisse Salze analysirt habe und da ich überzeugt bleibe, dass die geringste Veränderung durch Wärme sich durch eine mehr oder minder bedeutende Färbung zu erkennen giebt, so begegnete ich den Vorwürfen, welche mir von Hrn. Berzelius gemacht worden sind, indem ich eine gewisse Quantität Bleisacharat bei 170° von Neuem trocknete, in der Absicht, den Zucker darin zu untersuchen. Das Salz, welches sehr lange der Trocknung unterworfen worden, war ein wenig gelblich-weiss; zu einer andern Zeit würde mich diese sehr schwache Färbung veranlasst haben, die Analyse desselben aufzugeben. Dennoch theile ich die dabei erhaltenen Zahlen mit:

Bleioxyd	59,3
Kohlenstoff	19,0
Wasserstoff	2,5
Sauerstoff	19,2
	100,0.

Aber kann man aus dem so getrockneten Salze Zucker erhalten? Hr. Berzelius läugnet diess so entschieden, dass ich wenig Hoffnung hatte, dahin zu gelangen. Indessen zersetzte ich die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und die erhaltene alkoholische Auflösung gab, im luftleeren Raume verdunstet, schon am andern Tage eine sehr starke Zuckerkrystallisation, welche ich die Ehre habe der Academie vorzulegen.

Die Frage, hinsichtlich der Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers in dem Bleisacharat, scheint mir also gelöst zu sein, da dieses Salz, wie die meisten Verbindungen mit dem Bleioxyde, bei 100° all sein Wasser verliert und eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um ohne bemerkbare Veränderung eine erhöhte Temperatur ertragen zu können.

X. *Ueber die Zusammensetzung des Amidons, von Payen. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Berzelius.*

(Ibid. p. 533.)

Hr. Berzelius legt auf die genaue Bestimmung der Elementarzusammensetzung des Amidons in seiner Verbindung mit

dem Bleioxyd einen hohen Werth, beschäftigte sich daher mit neuen Analysen, deren Resultate kürzlich der Academie mitgetheilt sind.

Mit Erfolg bediente er sich zur Bereitung des zweifachbasischen Amylats meines Verfahrens. Die Untersuchung dieser Verbindung indessen schien ihm einerseits zu beweisen, das Amidon könne in dieser seiner Verbindung nicht mehr Wasser verlieren als im freien Zustande, andererseits, dass man bei der Erhitzung des Amylats bis 179° die organische Substanz in Dextrin verwandle. Ich nahm sogleich die Frage von dieser Seite auf und beschäftigte mich mit Untersuchungen, welche sie entschieden lösen konnten.

Die folgenden Beobachtungen werden vollkommen zeigen, auf welchen Wegen ich dazu gelangt bin.

Das Amidon bleibt in den Verbindungen, welche es mit dem Bleioxyd eingeht, für den Augenblick aller seiner bemerkbarsten physikalischen und chemischen Eigenschaften beraubt. Es ist so dicht geworden, dass es selbst unter Mitwirkung der Wärme nicht mehr vom Wasser aufgequellt oder aufgelöst wird.

Die Diastase ist ohne Wirkung auf dasselbe.

Das Jod, selbst im Ueberschusse, vermag ihm nicht die schöne blaue Farbe, welche es charakterisirt, zu ertheilen.

Die Eigenschaften des Amidons indessen sind nur durch die innige Verbindung, in welcher es sich mit dem Bleioxyde befindet, verdeckt; in der That, wenn man es wieder frei macht, dadurch, dass man eine Säure hinzufügt, welche sich ihrerseits mit dem Bleioxyde verbindet, so erhält es augenblicklich alle die entschiedenen Eigenschaften des Amidons wieder.

Sie können selbst mit den feinen Nuancirungen wieder erscheinen, welche durch die eigenthümlichen Umstände der Secretion in den Pflanzen bedingt werden, oder vielmehr durch die künstlich hervorgebrachten Wirkungen der Zerreissungen (*désagrégation*) vor seiner Verbindung mit dem Metalloxyde.

Wenn man das Amidon *desorganisiren* oder verändern müsste, wie Hr. Berzelius glaubt, um ihm die Zusammensetzung zu geben, welche ich in dem Amylat gefunden habe, so würden seine charakteristischen Eigenschaften verschwunden sein, wenn man es aus seiner Verbindung ausscheidet. Diess nimmt auch Hr. Berzelius an; aber mit Beobachtung

passender Vorsichtsmaassregeln bin ich dahin gelangt, das Gegentheil zu beweisen, die organische Substanz rein abzuscheiden, so dass sie ihre ursprünglichen Eigenschaften beibehielt, namentlich die Fähigkeit, mit dem Jod eine schöne blaue Verbindung zu liefern, dann sich durch eine Wärme von 65—100° zu entfärben und endlich durch Erkalten die Farbe wieder aufzunehmen.

Hr. Berzelius hat eine Umwandlung des Amidons in Dextrin beobachtet, wenn das Amylat bis auf 179° erhitzt worden war.

Das Dextrin hat nun die Eigenschaften, in Berührung mit Jod ungefärbt und durchsichtig zu bleiben, gleichviel ob im Wasser oder im trocknen Zustande, und ich habe mich überzeugt, dass das zweifach-basische Amylat bis auf 170—180° erhitzt werden kann, ohne dass die organische Substanz die Eigenschaften des Dextrins annähme, selbst nicht bis zu dem Puncte erwärmt, wo die Substanz beginnt sich braun zu färben; in der That nimmt sie, frei gemacht, durch Jod eine tief violette Farbe an und wird in grösseren Massen undurchsichtig.

Ein tieferes Studium dieses interessanten Gegenstandes hat mir gestattet, die Ursachen der Abweichungen zu entdecken, welche Hr. Berzelius gefunden hat, der Veränderungen, die er beobachtet hat, und endlich eine Erklärung der Resultate zu finden, zu denen man gelangt, wenn ein gewisser Zeitpunct einer unvollständigen Trocknung erscheint.

Man wird darüber ein Urtheil fällen können, wenn man die hauptsächlichsten Schlüsse betrachtet, welche ich aus meinen Untersuchungen ziehe und die ich zuerst anführen will; sodann werde ich als Stützen dafür die Details der Analysen folgen lassen.

Schlüsse. Das reine Amidon, so trocken als möglich, enthält 0,448 Kohlenstoff; es ist ein Wasseramylat $= C_{12} H_{18} O_9 + H_2 O$.

Die Analyse des weissen Bleiamylat-Hydrats, welches noch das Aequivalent des Wasseratomes des dreifach-basischen Bleioxydhydrats zurückhält, giebt 0,459 Kohlenstoff, d. h. 1 p. C. mehr, als das freie möglichst getrocknete Amidon oder das Wasseramylat enthält.

Das Bleiamylat beginnt im luftleeren Raume bei 125° die-

ses letzte Aequivalent zu verlieren; die organische Substanz bleibt ungefärbt, zersetzt sich nicht so, dass es sich in Dextrin umwandelte; das darin enthaltene entwässerte Bleioxyd färbt die Masse stufenweise von einem blassen Gelb bis zu dem des Massicot.

Bei allen diesen Zeitpuncten besteht die Verbindung, denn das Jod kann darin nicht eher die geringste Spur einer amylonartigen Substanz verrathen als nach der Zersetzung durch eine Säure, und die organische Substanz bleibt unverändert, denn man kann sie ungefärbt auflösen und diese Lösung durch Hinzufügen von Jod blau färben. Eine bemerkbare Veränderung findet nur statt, wenn man die noch wasserhaltige Verbindung stark erhitzt. Nach der rationellen Formel ist das wasserfreie Amidon $= C_{12} H_{18} O_9$.

Das freie Amidon (Wasseramylat) $= H_2 O + C_{12} H_{18} O_9$.

Das zweifach-basische Bleiamylat $= 2Pb O + C_{12} H_{18} O_9$.

Man erhält dieselben analytischen Resultate, wenn man Kartoffel- oder Weizenmehl anwendet.

Diese Formeln sind dieselben, welche dem Dextrin und seinen Verbindungen zukommen.

Das freie in der Kälte im luftleeren Raume getrocknete Amidon entspricht der Formel $H_2 O + C_{12} H_{18} O_9 + 2H_2 O$. Dieselbe organische Substanz hält, mit dem Bleioxyd verbunden, in der Kälte eine gleiche Menge Wasser zurück; aber in diesem Falle setzt die Gegenwart des Oxydes das dritte Atom Wasser in Freiheit; es entweicht mit den beiden anderen Atomen zwischen 100 und 130°, während das nicht mit dem Oxyde verbundene Amidon unter denselben Umständen nur seine beiden Atome Hydratwasser verliert, da das dritte Atom die stabile Verbindung darstellt *).

Diese Thatsachen bieten neue Mittel dar, die Elementaranalysen der Amylate zu bestätigen.

Die Mittel aus den Analysen, die sich auf die beiden angegebenen Zustände beziehen, sind folgende:

*) Das Bleioxyd beginnt erst bei 130° sein Atom Wasser zu verlieren.

Folgerungen aus den Versuchen. Mittel aus 5 Analysen des wasserfreien Amylats. Zusammensetzung d. organischen Substanz.		Folgerungen aus der Theorie. Zusammensetzung dieser Substanz nach der Formel $C_{12} H_{18} O_9$.
Kohlenstoff	47,310	47,5
Wasserstoff	5,770	5,7
Sauerstoff	46,920	46,8
	100,000.	100,0.

Mittel aus 3 Analysen des Amylates, welches noch das mit dem Oxyde verbundene Wasser zurückhält.		Theoretische Zusammensetzung derselben organischen Substanz.
Kohlenstoff	45,52	45,90
Wasserstoff	6,04	5,97
Sauerstoff	48,44	48,13
	100,00.	100,00.

Bereitung, Eigenschaften und Analysen des wasserhaltigen und wasserfreien Bleiamylats.

In meinen früheren Versuchen habe ich zu zeigen gesucht, wie man das zweifach-basische Bleiamylat erhalten könne; dieser Punct ist jetzt durch Hrn. Berzelius verificirt und angenommen; ich glaubte daher die Verhältnisse, in denen die organische Substanz sich mit dem Oxyde verbindet, verändern und mehrere Verbindungen analysiren zu müssen, welche einem At. neutralen Amylats äquivalent sind, sodann einem At. des zweifach-basischen Amylats, und die dargestellten Proben vervielfältigen zu müssen; endlich habe ich mich zu der Darstellung derselben sowohl des Kartoffelmehles als der Weizenstärke bedient, welche in der Wärme hydratisirt, aber nicht filtrirt war, um alle Schwierigkeiten der vollkommenen Austrocknung und Pulverisirung zu vereinigen.

Ich habe übrigens geglaubt, dass, wenn ich vergleichsweise ein Amylat untersuchte, dessen Zusammensetzung sich einer dreifach-basischen Verbindung sehr näherte und das ich schnell bei 100 bis 145° trocknete, ich bemerkbare Verschiedenheiten umgehen würde, wenn diese Verbindungen wesentlich variiren könnten.

Die folgenden Resultate dieser Analysen, in 2 Tabellen

zusammengestellt, zeigen, dass keine die Zusammensetzung des freien Amidons darbietet, und doch habe ich keine einzige Analyse weggelassen, welche ich seit der Mittheilung des Berzelius'schen Schreibens nach und nach angestellt habe.

Alle diese Resultate beziehen sich theils auf die Verbindung, welche das Wasser des Bleioxydhydrats enthält, theils auf die im wasserfreien Amylat enthaltene Substanz.

Resultate der 5 Analysen des wasserfreien Bleiamylats, im trocknen luftleeren Raume getrocknet.

Erste Analyse. — Das Amylat war mit nicht filtrirter Stärke dargestellt, langsam bis 100—135° und für einen Augenblick bis 180° erwärmt. (Das Pulver war kaum merkbar gelb.)

Substanz	1139	PbO = 631	Organ. Substanz	C =	47,83
Kohlensäure	882	oder C = 243		H =	5,78
Wasser	265	H_2O = 265		O =	46,39.

Zweite Analyse. — Bleiamylate (nicht filtrirte Stärke), bei 150° getrocknet.

Substanz	830	PbO = 469	Organ. Substanz	C =	47,66
Kohlensäure	625	C = 172		H =	5,78
Wasser	189	H_2O = 189		O =	46,56.

Dritte Analyse. — Amylat mit Weizenstärke (nicht filtrirt bereitet), getrocknet bei 130°.

Substanz	978	PbO = 584	Organ. Substanz	C =	47,96
Kohlensäure	685	C = 189		H =	5,77
Wasser	205	H_2O = 205		O =	46,27.

Vierte Analyse. — Amylat, mit nicht filtrirter Stärke dargestellt, bei 140° getrocknet.

Substanz	1136	PbO = 646	Organ. Substanz	C =	46,32
Kohlensäure	823	C = 227		H =	5,95
Wasser	263	H_2O = 263		O =	47,30.

Fünfte Analyse. — Amylat mit filtrirter Weizenstärke dargestellt, bei 140° getrocknet.

Substanz	1117	PbO = 726	Organ. Substanz	C =	46,80
Kohlensäure	663	C = 183		H =	5,90
Wasser	208	H_2O = 208		O =	47,30.

Diese Mittel, um meine Ansicht zu bestätigen, konnten als genügend erscheinen; ich suchte indessen noch andere aufzufinden. Ich glaubte, dass, wenn der Unterschied von 1 Atom

Wasser zwischen der freien und der gebundenen organischen Substanz constant wäre, er sich auch noch durch andere Reactionen aussprechen würde. Folgendes ist eine derselben, welche ich beobachtet habe und welche mir eine neue Beweisart darzubieten scheint, die eben so deutlich wie die organische Analyse ist, sogar in Beziehung auf dieselbe die leicht dabei vorkommenden Irrthümer vorhersehen oder erklären lässt.

Wasserhaltiges Bleiamylat und neues Verfahren für die Bestimmung des wasserfreien Amylats.

Die merkwürdige Beibehaltung der Eigenschaften der organischen Substanz in ihrer Verbindung mit dem Metalloxyd liess mich vermuthen, dass diese Substanz ihr Hydratwasser in der Kälte zurückhielte und das Atom, welches dasselbe bildet, nur unter der gleichzeitigen Einwirkung der Basis und der erhöhten Temperatur verliere.

Diese Vermuthung unterwarf ich mit der höchsten Sorgfalt dem Versuche, welcher mich ein Mittel, die bestrittene Formel zu verificiren, vermuthen liess; in der That musste das Amidon unter den Umständen, wo es frei 2 At. Wasser verliert, in Verbindung mit Bleioxyd 3 abgeben.

782 Milligr. Bleiamylat, gewogen, nachdem sie 12 Stunden lang im luftleeren Raume zwischen 10 und 13° sich befunden hatten, wurden bis zu 130 erhitzt und eine halbe Stunde lang im luftleeren Raume zwischen 130 und 128° erhalten. Noch vollkommen weiss hatte es 60 Milligr. verloren. Zwei darauf folgende Trocknungen während einer halben Stunde im luftleeren Raume bei 130° entfernten nur noch 2 Milligr.; die Proportion Wasser, welche auf diese Weise abgeschieden war, überschritt seit der ersten Austrocknung in der Wärme die 3 Atome, welche mit dem wasserfreien Amidon in dem in der Kälte getrockneten Amylat verbunden sind.

Dasselbe Resultat wurde in 3 anderen Versuchen erhalten; und ich entdeckte bald, dass es sich ganz genau erklären liess, wenn man das dem dreifach-basischen Bleioxydhydrat anhängende Wasser mit in Rechnung zieht, eine Verbindung, deren Existenz und Zusammensetzung ich nachgewiesen habe. So findet man folgende Formel für das wasserhaltige Amylat:

6PbO oder	2PbO			2,789
$3(C_{12}H_{18}O_9)$	$C_{12}H_{18}O_9$			1,930
$3(H_2O)$	H_2O (Wasser d. freien Amidons	112,2		
$6(H_2O)$	$2H_2O$ (Hydratwasser — —	224,4	412	
$2(H_2O)$	$2H_2O$ (Bleioxydhydratwasser	74,4		
	3			5,131.

Daraus folgt: 5,131 : 412 = 100 : 8.

Der Versuch giebt: 782 : 62 = 100 : 7,93.

2 At. Wasser würden geben: 782 : 45,6 = 100 : 5,83.

So verliert die organische Substanz des Bleiamylats ihre 3 Atome Wasser, ohne dass die Verbindung aufhörte, vollkommen weiss und rein zu sein; sie wird erst gelb, während das Bleioxyd vollkommen sein Wasser verliert.

Man hat aus dem über die allmählig fortschreitende Austrocknung angestellten Versuche ersehen, dass die Zusammensetzung des Bleiamylats, welches aus der wasserfreien organischen Materie und Bleioxydhydrat besteht, einige Beständigkeit zu haben scheint; dass wenigstens die Substanzen sich in den entsprechenden Atomverhältnissen darin finden, wenn die Austrocknung zu einem gewissen Zeitpuncte unterbrochen wird.

Wenn sich diese Zusammensetzung realisirt, so kann sie einen Irrthum über das Verhältniss des Kohlenstoffes herbeiführen, ohne indessen in diesem vorliegenden Falle die Annahme einer Identität zwischen dem freien Amidon und dem wasserfreien verbundenen Amidon zu rechtfertigen.

Die Substanz, welche in dem Amylat in Wasser und Kohlensäure verwandelt werden kann, ist äquivalent mit:

Für das wasserfreie Amidon	1930
Das Wasser des Bleioxydhydrats	74
	2004.

Daraus folgt für den Kohlenstoff 2004 : 917,28 = 100 : 45,9.

Folgendes sind die Analysen der Amylate, welche durch ihren Grad der Austrocknung obiger Verbindung entsprechen und welche die in Rede stehenden Versuche leicht hervorbringen.

Resultate dreier Analysen des Bleiamylats, im luftleeren Raume getrocknet (Wasser des Bleioxydhydrats zurückhaltend).

Sechste Analyse. — Nicht filtrirte Stärke; das Amylat war von 100° — 130 erhitzt.

Angewandte Subst.	708	PbO	= 394	Org. Subst. C	= 45,86
Kohlensäure	521	C	= 144	H	= 6,00
Wasser	170	Ḣ	= 170	O	= 48,14
			708		100,00.

Siebente Analyse. — Nicht filtrirtes Amidon. Amylat von 100 — 130° getrocknet.

Angew. Subst.	1160	PbO	= 627	Org. Subst. C	= 45,40
Kohlensäure	876	C	= 242	H	= 6,05
Wasser	291	Ḣ	= 291	O	= 48,55
			1160		100,00.

Achte Analyse. — Nicht filtrirte Stärke. Amylat bei 130° getrocknet.

Angew. Subst.	1086	PbO	= 618	Org. Subst. C	= 45,29
Kohlensäure	768	C	= 212	H	= 6,06
Wasser	256	Ḣ	= 256	O	= 48,65
			1086		100,00.

In der That bieten alle Amylate, die von 100 — 130° ohne Färbung erwärmt worden sind, diese Zusammensetzung dar. Erst zwischen 130 und 150° vertreibt man sehr genau und ohne Mühe alles Wasser, welches zur Constitution des Bleioxydhydrats gehört.

In diesem Zeitpuncte ist das Amidon durchaus nicht verändert, es hat nur eine Zertheilung (Division) erlitten, welche fast der gleich ist, die man ihm mechanisch zufügen kann, denn mit Essigsäure behandelt, giebt es eine ungefärbte Lösung, welche mit Jod die schönen blauen Färbungen zeigt.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit der meisten Reagentien, um die geringsten Veränderungen in der stärkeartigen Substanz zu entdecken, schienen mir ein Mittel darzubieten, um eine wichtige Frage über die Gesetze der organischen Verbindungen zu entscheiden; ich wollte daher versuchen, es bei dieser Gelegenheit anzuwenden und dadurch meinen geringen Tribut den jetzigen Anforderungen der Wissenschaft darzubringen.

Zwei leichte Proben, auf das zweifach-basische Amylat angewendet, sei es wasserhaltig, sei es in der Kälte oder bei 130° getrocknet, führen direct zu diesem doppelten Resultate. Man rührt ungefähr mit 100 Vol. Wasser das Amylat unter diesen 3 Zuständen an; jede der weissen emulsionsartigen Flüs-

sigkeiten wird in 2 Gläser gebracht. Man fügt zu der einen Hälfte Essigsäure im geringen Ueberschusse hinzu. Augenblicklich wird die Flüssigkeit durchsichtig, indem das Bleioxyd sich löst und die organische Substanz frei gemacht wird; diese ist augenblicklich vertheilt, ohne die geringste Veränderung erlitten zu haben, denn ein geringer Ueberschuss von hinzugefügtem Jod färbt sie schön blau. Die Gegenwart des gebildeten essigsauren Bleioxydes bewirkt die Zusammenhäufung des Amidonjodürs, das sich zu Boden setzt *).

In jedes der anderen Gläser giesst man ein gleiches Volumen einer wässerigen Jodlösung. Ein Theil dieses Körpers verbindet sich mit dem Amylat, welches sich dadurch blassgelb färbt und zu Boden fällt; der Ueberschuss zeigt, dass weder in dem gefällten Theile, noch in der darüber stehenden Flüssigkeit sich freies Amidon befindet. Man fügt sodann etwas Essigsäure hinzu, augenblicklich wird die organische Substanz frei, löst sich auf und wird durch das Jod blau gefärbt. Eine Temperaturerhöhung von 65—100° hebt die blaue Farbe auf, welche durch Abkühlen wieder hervortritt.

Diese beiden Reihen von Versuchen, welche mit Weizen- und Kartoffelstärke wiederholt wurden, gaben bei diesen beiden Substanzen ganz ähnliche Resultate; das Volumen oder die Unlöslichkeit und die Nüancen der jodhaltigen Flocken gestatteten die wahrgenommenen physischen Unterschiede zwischen den Producten eines jeden Ursprunges und selbst den Grad der Zerstörung *(désagrégation)* zu erkennen, dem man sie vor der Verbindung ausgesetzt hatte. Das Amidon nimmt nämlich sodann durch das Jod eine röthliche Farbe an und behält diese Eigenschaft bei, wenn es, von Bleioxyd gebunden, bis 135° erhitzt und dann frei gemacht wird.

Man sieht also, dass die Farbenerscheinungen und die Anordnung der kleinsten stärkeartigen Theile noch nach ihrer Verbindung beibehalten werden. Sie machen ein Kennzeichen von solcher Empfindlichkeit aus, dass es klar ist, dass das ausge-

*) Eine Temperaturerniedrigung oder Hinzufügen von Kochsalz beschleunigt diese Fällung, welche übrigens nicht stattgefunden haben würde, wenn die Austrocknung bis 170° getrieben und bei dieser Temperatur so lange unterhalten worden wäre, dass das Amylat sich blassgelb gefärbt hätte.

triebene Wasser, ohne diese Eigenschaften zu ändern, auch nicht im geringsten eine chemische Veränderung herbeiführen konnte. Um die entgegengesetzte Hypothese zu unterstützen, muss man nicht allein annehmen, dass das ausgetriebene Wasser eine Zersetzung veranlasst, dass das wieder aufgenommene Wasser die chemische Verbindung wieder herstellt, sondern man müsste noch dieser Elementarhypothese hinzufügen, es träte eine Art von Wiedererzeugung ein, welche die Verbindung mit allen ihren früheren Eigenschaften wieder herstellte, und zwar mit Eigenschaften, welche von Umständen in der Vegetation hervorgebracht sind.

Die Zusammensetzung des wasserfreien, reinen, zweifachbasischen Bleiamylats wird also sicher durch die Formel $2PbO, C_{12}H_{18}O_9$ dargestellt. Wenn die genauesten Versuche mir gestattet hätten, 1 At. Wasser hinzuzufügen, so würde ich mich beeilt haben, diese Veränderung zu machen, welche durchaus nichts in den 100 anderen Resultaten, die in meiner Abhandlung angeführt sind, geändert haben würde; aber das Interesse der Wahrheit liess diess nicht zu, und die theoretische Wichtigkeit dieser Sache erklärt die Ausdauer, mit welcher ich die Mittel zu ihrer Feststellung vervielfältigt habe, die ich der Academie hier vorlege.

Ursachen der Verschiedenheit in meinen Resultaten und denen des Hrn. Berzelius.

Um Hrn. Berzelius auf eine würdige Art erwiedern zu können, durfte kein Mittel gespart werden. Es genügte mir nicht, auf zwei neuen Wegen zu beweisen, dass der Kohlenstoff 0,448 in dem Amidon überstiege, welches von verschiedenem Ursprunge, wasserfrei und in verschiedenen Proportionen gebunden war; nicht, zu beweisen, dass eine anfängliche schnelle Austrocknung bei 100° der organischen Substanz in dem Bleiamylat das Wasser des freien Amidons zurückliesse, während dieselbe Temperatur bei langer Dauer ihm auch dieses entzöge; ich habe auch die Ursache der Veränderung auffinden wollen, welche Hr. Berzelius in dem bis 170° erhitzten Amylat wahrgenommen hat.

Zuerst hatte ich festgestellt, dass diese Veränderung die organische Substanz nicht in Dextrin umbildet, dass sie dieselbe

aber so umändern kann, dass sie mit Essigsäure eine bernsteinfarbene Lösung, sodann mit Jod eine violette Färbung giebt. Aber nachdem ich bemerkt hatte, dass diese Veränderung um so deutlicher sich ausgesprochen hatte, je plötzlicher die Temperaturerhöhung stattfand, so hatte ich die Hoffnung, bis zu demselben Grade von Trockenheit zu gelangen, mit weniger, aber mehr allmählig geleiteter Erwärmung.

Ich habe meinen Zweck vollkommen erreicht, so dass ich alle Färbung der organischen Materie in's Gelbe oder Braune ganz vermieden habe und allein die gelbe Färbung des Massicot, welche von dem entwässerten Bleioxyd herrührte, hervorrief. Es ist ganz dieselbe Färbung, welche das Bleioxydhydrat, wenn es mit Vorsicht getrocknet wird, annimmt. Die Färbung beginnt bei 125° und die vollkommene Trocknung tritt ein bei 145°.

Um endlich zu untersuchen, ob bemerkbare Unterschiede sich zwischen diesen Puncten der letzten und vollständigen Austrocknung und dem der Austrocknung des isolirten Bleioxydhydrats zeigten, so habe ich dieses nach und nach erhitzt, indem ich beobachtete, wenn die ersten Portionen Wasser sich abschieden.

Bei 130° begann das Wasser zu entweichen; die octaëdrischen Krystalle färbten sich blassgelb, aber wenn man sie zerbrach, so bemerkte man unter dem Mikroskope, dass das Innere der meisten derselben nicht entwässert, sondern noch durchsichtig war. Die vollständige Entwässerung fand erst bei 145° statt. Der Wasserverlust betrug 1 At. der dreifach-basischen Verbindung, also im Verhältnisse von 112,24 : 4183,5.

Ich erinnere hier zum Schlusse, dass Hr. Berzelius die Genauigkeit des Verfahrens, welches ich angezeigt hatte, um das zweifach-basische Bleiamylat darzustellen, festgestellt hat. Ich füge endlich hinzu, dass Hr. Schmersahl mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sowohl um ihm meinen Dank abzustatten, als auch um eine Garantie mehr für die Genauigkeit der erhaltenen Resultate darzubieten.

XI. *Ueber die Constitution einiger organischen Körper und über die Substitutionstheorie; von Dumas.*

(ibid. T. VIII, p. 609.)

Die organische Chemie besitzt in diesem Augenblicke eine gewisse Anzahl von Regeln, von Theoremen, welche, indem sie eine grosse Menge wohl beobachteter Thatsachen zusammenfassen, diesen Zweig unserer Kenntnisse, der noch vor kurzem einem wahrhaften Empirismus angehörte, zu dem Range einer wirklichen Wissenschaft erheben. Indessen giebt es neben diesen unbestrittenen Principien noch Gesichtspuncte und Ansichten, welche der Discussion ein Feld darbieten und über die in Gegenwart dieser Academie wichtige Verhandlungen gepflogen worden sind. Ich will von der Constitution einiger organischen Säuren und der Substitutionstheorie reden; wichtige Gegenstände, über welche ich eine Reihe von Abhandlungen liefern werde. Die gegenwärtige hat namentlich die Substitutionstheorie zum Gegenstande und die Frage: was versteht man unter Substitutionstheorie?

Seit mehreren Jahren hat man wahrgenommen, dass eine wasserstoffhaltige Substanz, die der Einwirkung des Sauerstoffes, des Chlors, des Broms oder des Jods ausgesetzt wird und welche unter diesem Einflusse Wasserstoff verliert, immer eine Menge Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod aufnimmt, äquivalent dem ausgeschiedenen Wasserstoffe. In den allermeisten Fällen verliert das Chlor in dieser neuen Verbindung seine charakteristischen Eigenschaften. Es bleicht nicht mehr, wird nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, wird durch Alkalien nicht mehr absorbirt; es wird verborgen, versteckt.

So werden, wenn man das Zimmtöl mit Chlor behandelt, 8 Vol. Wasserstoff ausgeschieden, indem 8 Vol. Chlor aufgenommen werden. Es entsteht eine neue Verbindung, in welcher man das Chlor nicht mehr entdecken kann, es sei denn, dass man sie durch eine gänzliche Zerlegung in ihre unorganischen Elemente verwandelte.

Diess ist das Gesetz, welches den Namen der *Substitutionstheorie*, der *Metalepsie* erhalten hat. Seit man sie erkannt hat, ist sie die Grundlage vortrefflicher Untersuchungen geworden, und sie hat dazu gedient, eine Masse von Erschei-

nungen zu enträthseln, welche sonst unerklärlich geblieben sein würden. Die Beziehung zwischen dem Wasserstoffe, welcher entweicht, und dem Chlor, welches denselben vertritt, leugnen zu wollen, hiesse eine klare Thatsache leugnen.

Auch glaubte ich nicht von diesem Gesichtspuncte aus die Discussion aufnehmen zu müssen, welche Hr. Berzelius in Beziehung auf diese Theorie eröffnet hat. Wenn der berühmte schwedische Chemiker sich beschränkt hätte, zu sagen, dass das Chlor den Wasserstoff nicht Volumen für Volumen in den Körpern verträte, welche durch Substitution gebildet werden, so würde es hingereicht haben, den Chemikern eine Tabelle der so zahlreichen Verbindungen zu entwerfen, deren Zusammensezzung und Bildung dem Gesetze, von dem wir reden, zur Stütze dienen. Augenblicklich würden sie von ihrem Irrthume in dieser Sache überzeugt sein, denn man hat sich seit 10 Jahren vielleicht mit keiner organischen Substanz beschäftigt, ohne absichtlich oder zufällig irgend eine neue Verbindung durch die Substitution erzeugt zu haben.

Diess indessen ist nicht der Punct, gegen welchen Hr. Berzelius sich ausspricht. Er möchte diese Thatsache ohne Zweifel als einen einzelnen Fall der Aequivalententheorie ansehen. Er theilt in dieser Hinsicht eine Ansicht, welche in Deutschland oft ausgesprochen ist und welche zu bekämpfen ich niemals für nöthig hielt, nämlich, dass die Aequivalententheorie hinreiche, um festzustellen, der Wasserstoff sei durch sein Aequivalent Chlor und Sauerstoff vertreten. Ich wüsste nicht zu sagen, dass Hr. Berzelius sich dieses Einwurfes gegen die Substitutionstheorie bedient hätte; ich konnte aber niemals glauben, dass derselbe einigen Eindruck auf die Chemiker machte. Ist es nicht in der That einleuchtend, dass, wenn ein Körper, welcher z. B. 8 Vol. Wasserstoff enthält, der Aequivalententheorie vollkommen Genüge geschieht, wenn man sagt, das Chlor habe sie fortgenommen, ohne sie zu ersetzen? Nicht weniger würde diess der Fall sein, wenn man findet, der Wasserstoff sei verschwunden, an seine Stelle seien 2, 4, 6, 8 Vol. Chlor, oder wohl auch 10, 12 oder 20 Vol. dieses Gases darin zurückgeblieben. Mit einem Worte, wenn nur die Quantitäten Chlor und Wasserstoff, welche der Körper verliert und

aufnimmt, durch irgend welche Aequivalente ausgedrückt werden können, so ist die Aequivalententheorie befriedigt.

Bei der Metalepsie verhält es sich anders. Bei einer Reaction der Art muss der ausgeschiedene Wasserstoff genau, Aequivalent für Aequivalent, Volumen für Volumen, durch Chlor, Brom, Jod, welche dazutreten, ersetzt werden. Diess ist der Sinn, der genaue Charakter dieses Gesetzes, sehr wohl von denen verstanden, welche davon Gebrauch gemacht haben. Sie wissen alle, dass, wenn ein Körper bei einer Reaction 1 Litr. Wasserstoff verliert, er 1 Litr. Chlor-, Brom-, Joddampf oder ein halbes Litr. Sauerstoff u. s. w. aufnehmen muss, damit das Phänomen der Metalepsie der eigentlichen Substitution angehöre.

Ich würde daher jede Discussion über diesen Punct für überflüssig erachten.

Diess ist es nicht, wogegen der Einwurf des Hrn. Berzelius gerichtet ist; das, was der berühmte schwedische Chemiker nicht annehmen will, ist, dass der Wasserstoff durch das Chlor, das Brom, das Jod vertreten werden kann; dass ein Körper, welcher so entschieden elektro-positive Eigenschaften besitzt wie der Wasserstoff, durch die elektro-negativen Körper vertreten werden kann, welche wir kennen.

Der Einwurf ist so natürlich, dass man, wie ich hoffe, meiner einfachen Versicherung glauben wird, dass er sich mir selbst aufgedrungen hat, lange bevor er ausgesprochen wurde, und zwar von dem Tage an, wo ich die ersten Erscheinungen der Substitution beobachtet habe. Es würde voreilig sein, wollte ich hier die Folgerungen anführen, zu denen mich seine Prüfung vom theoretischen Gesichtspuncte aus geführt hat. Bevor ich mir einige Betrachtungen über diesen Gegenstand erlaube, habe ich es für meine Pflicht gehalten, von Neuem das Experiment zu Rathe zu ziehen und in der Natur selbst entscheidende Thatsachen zu suchen.

Vollkommen hierher gehört die Erzeugung der Säure, von der ich heute die Academie unterhalten werde. Es ist eine organische Säure, denn es handelt sich in der That um den Essig; die Essigsäure, aus welcher ich allen Wasserstoff vertreiben und durch Chlor ersetzen konnte. Es ist also Essig ohne Wasserstoff, gechlorter Essig (*vinaigre chloré*), aber höchst

sonderbarer Weise, wenigstens für die, welche sich weigern, in dem Chlor einen Körper zu sehen, welcher fähig ist, den Wasserstoff im wahren Sinne des Wortes zu substituiren, der gechlorte Essig ist eine Säure ganz wie der gewöhnliche Essig; seine sauren Eigenschaften sind nicht geändert. Er sättigt dieselbe Menge Basis wie vorher, er sättigt eben so gut, und die Salze, welche er erzeugt, zeigen, verglichen mit den essigsauren Salzen, höchst interessante und allgemeine Uebereinstimmungen.

Man hat hier also eine neue organische Säure, in welche eine sehr beträchtliche Menge Chlor eingegangen ist, welche uns aber doch keine der Reactionen des Chlors zeigt, in welcher der Wasserstoff verschwunden ist, während er durch Chor ersetzt ward, ohne dass sie durch diese so fremdartige Substitution eine mehr als leichte Veränderung in ihren physischen Eigenschaften erlitten hätte. Alle wesentlichen Eigenschaften dieser Substanz sind dieselben geblieben; diejenigen, welche verändert sind, haben so nette Modificationen erlitten, dass man gewissermaassen alle Eigenschaften der neuen Säure und ihrer Verbindungen vorhersehen und berechnen kann.

Wenn die Substitutionstheorie, wenn, um mich eines Wortes zu bedienen, welches mir passender scheint, wenn die Metalepsie gestattet, die Bildung dieser aussergewöhnlichen Verbindungen vorherzusehen, wenn sie ihre geringsten Eigenschaften erklärt, sie hervorbringen lehrt, so werden wahrscheinlich die Chemiker glauben, dass die Metalepsie leicht die Ideen, welche früher in der Wissenschaft herrschten, verändern könne, und werden einsehen, dass sie ein Gesetz einer neuen Reaction bildet, ein Naturgesetz, und dass man es künftig in den Kreis seiner Betrachtungen ziehen müsse.

Ich hoffe, dass die aufmerksame Prüfung der Erscheinungen, welche ich die Ehre haben werde, dem Urtheile der Academie vorzulegen, die Zweifel heben wird, welche die hohe Autorität von Berzelius in den Gemüthern der Chemiker hervorgerufen hat; und wenn ich sage, dass ich es hoffe, so geschieht diess in der festen Ueberzeugung, dass in dem Studium der metaleptischen Erscheinungen grossentheils die Zukunft der organischen Chemie schlummert, und nicht, weil ich mich von dem Wunsche hinreissen liesse, meine Meinungen siegen zu sehen.

Chloressigsäure (Acide chloracétique).

Unter der beträchtlichen Zahl von Proben, welchen ich die Essigsäure unterworfen habe, um die Veränderungen zu studiren, welche das Chlor in derselben hervorbringen könne, sind die einzigen, welche einen vollkommenen Erfolg gehabt haben, die, dass man die reine Essigsäure unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes der Einwirkung des gasförmigen Chlors aussetzt.

Die Producte dieser Reaction sind verwickelt und ich scheue mich nicht, einzugestehen, dass es vieler Wiederholungen bedurfte und der Umarbeitung dieser Stoffe auf jede mögliche Art mehrere Jahre hindurch, ehe es gelang, sie vollständig von einander zu scheiden und die Substanz, welche den Gegenstand vorliegender Abhandlung ausmacht, daraus im Zustande der Reinheit abzusondern. Ich bereite, wie gewöhnlich, um die neue Säure zu erhalten, trocknes Chlor in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln zu 5 oder 6 Litr. und bringe auf das Litre Chlor höchstens 9 Decigr. krystallisirbare Essigsäure hinein. Sind die Flaschen gut verschlossen, so werden sie an einen Ort gestellt, wo sie den ganzen Tag über der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt sind. Bald zeigen sich im Gefässe weisse Dämpfe, Tröpfchen einer dichten Flüssigkeit condensiren sich an dem oberen Theile desselben, und das Chlor verschwindet nach und nach. In den heissen Sommertagen ist die Reaction so plötzlich, dass die Flaschen eine Explosion veranlassen können. Jedoch ist dieser Zufall äusserst selten und tritt niemals im ersten Augenblicke ein, wo die Flaschen dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Wenn man diese sich selbst überlässt, so findet man sie den andern Tag ausgekleidet mit einer krystallinischen Substanz, theils in der Form des Reifes, welcher im Winter die Glasfenster bedeckt, theils in Form sehr regulärer Rhomboëder und von sehr grossem Volumen. Auf dem Boden des Gefässes bleibt immer mehr oder weniger einer dichten Flüssigkeit zurück. Die Krystalle bilden die Chloressigsäure.

Wenn man die Flaschen öffnet, so entweicht ein Gas, welches offenbar darin comprimirt war, und welches aus Chlorwasserstoffsäure in grosser Menge, aus Kohlensäure und endlich

aus einem reizenden und erstickenden Dampfe besteht, welcher dem gasförmigen Chlorkohlenstoffe sehr ähnlich ist.

Um alle diese Gasarten daraus zu vertreiben, muss man die Flaschen einige Stunden stehen lassen. Wenn man diese Einwirkung der feuchten Luft lange fortsetzt, so zerfliessen die an den Wänden abgesetzten Krystalle und es sammelt sich auf dem Boden des Gefässes eine sehr concentrirte Auflösung der Chloressigsäure an. Durch dieses Mittel erkennt man, dass, unabhängig von den Krystallen der Chloressigsäure, an den Wänden sich eine kleine Partie eines krystallinischen Products befindet, welches nicht zerfliesst und übrigens leicht für Oxalsäure zu erkennen ist.

Gewöhnlich ziehe ich es vor, anstatt die Chloressigsäure zerfliessen zu lassen, die Flaschen unmittelbar mit 30—40 Gr. Wasser zu waschen, welches ich nach und nach in jede der Flaschen bringe, so dass ich endlich eine sehr concentrirte Auflösung von Chloressigsäure erhalte, wenn ich mit 15—20 Flaschen arbeite.

Diese Flüssigkeit bringe ich in das Vacuum neben einer Schale, mit Kali causticum in Stücken angefüllt, und einer anderen, welche concentrirte Schwefelsäure enthält. Auf diese Weise wird daraus das Wasser, die Chlorwasserstoffsäure und ein Theil nicht zersetzter Essigsäure, welche sie auch enthielt, entfernt.

Die Oxalsäure, welche sie immer enthält, krystallisirt zuerst heraus, sodann die Chloressigsäure; diese erscheint gewöhnlich in schönen rhomboëdrischen Krystallen von der vollkommensten Schärfe.

Wenn die Flüssigkeit nicht krystallisiren will, so destillire ich sie mit einer gewissen Quantität wasserfreier Phosphorsäure, welche das Wasser davon trennt, die Oxalsäure zersetzt und durchaus nicht auf die Chloressigsäure einwirkt. Da die Essigsäure viel flüchtiger ist als die Chloressigsäure, so sammle ich die letzten Portionen besonders auf, welche, dem Vacuum ausgesetzt, sehr bald sich in eine krystallinische Masse verwandeln.

Die so erhaltenen Krystalle enthalten noch ein wenig beigemengte Essigsäure. Um sie von dieser Säure zu befreien, welche bei allen Analysen sehr bemerkbare Irrthümer veranlassen würde, habe ich mich lange Zeit mit unnützen Versuchen aufgehalten, welche mich viel Substanz gekostet haben.

Endlich bin ich durch das einfachste Verfahren dahin gelangt. Es genügt nämlich, die Krystalle zwischen doppeltes Josephpapier in den luftleeren Raum zu bringen. Nach 24 Stunden haben sie alle Essigsäure verloren, welche von dem Papiere eingesogen ist.

So behandelt, bleibt die Chloressigsäure auf dem Papiere vollkommen trocken und vollkommen rein zurück. Sie ist dann farblos, in der Kälte wenig riechend, von bitterem beissendem Geschmack, sehr zerfliesslich, also sehr leicht in Wasser auflöslich. Sie färbt die Zunge weiss, zerstört die Oberhaut und die Stellen, welche mit derselben in Berührung gekommen sind, schälen sich bis zum anderen Tage vollkommen ab. Lässt man eine beträchtliche Quantität der Säure auf der Haut ruhig liegen, so hat diess eine wirkliche Blasenbildung zur Folge. Der Dampf der Säure ist sehr reizend, erstickend und schwer zu athmen, selbst in geringer Menge.

Sie ist eine vollkommene, und zwar eine sehr starke Säure; sie bleicht durchaus nicht weder das Lackmus noch andere Pflanzenfarben, weder sogleich noch nach längerer Einwirkung.

Die Chloressigsäure schmilzt bei 46° C. *), kocht bei 195 — 200°, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Leitet man ihren Dampf in einen kalten Ballon, so condensirt sie sich darin als ein Reif von Silberglanz.

Ihr spec. Gew. bei 46°, d. h. bei ihrem Schmelzpuncte, beträgt 1,617, das des Wassers bei 15° als Einheit genommen. Die Dichtigkeit ihres Dampfes war so, dass mir jedes Atom der Säure 4 At. Dampfvolumina darzustellen schien. In einer ersten Reihe von Analysen habe ich folgende Resultate erhalten:

I. 0,282 Chloressigsäure gaben 0,154 Kohlensäure, 0,021 Wasser.

II. 0,875 einer anderen Bereitung gaben 0,494 Kohlensäure, 0,059 Wasser; 0,312 derselben Bereitung lieferten 0,796 Chlorsilber.

*) Ich setze den Schmelzpunct der Säure bei 46°, da die geschmolzene Säure bei 45° zu krystallisiren beginnt und die Temperatur, wenn man die Masse schüttelt, auf 46° steigt. Ehe indessen alles erstarrt, sinkt das Thermometer bis auf 42 oder 43°, ohne Zweifel aus demselben Grunde, aus dem die Essigsäure selbst zu ihrer gänzlichen Erstarrung eine viel niedrigere Temperatur erfordert als die, bei der sie schmilzt.

Später wiederholte ich diese Analysen und erhielt dabei ganz ähnliche Resultate.

III. 0,632 der Säure gaben 0,353 Kohlensäure, 0,051 Wasser.

IV. 0,739 derselben gaben 0,413 Kohlensäure, 0,058 Wasser; 0,733 gaben 1,885 Chlorsilber.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	15,1	15,6	15,4	15,4
Wasserstoff	0,8	0,7	0,8	0,8
Chlor		63,8		63,7
Sauerstoff		19,9		20,1
		100,0		100,0.

Es ist unmöglich, aus diesen Analysen eine andere Formel als die zu schliessen, welche die wasserhaltige Essigsäure darbietet, deren Wasserstoff (der Säure selbst) durch Chlor vertreten wäre und welche sein würde: $C_4 Cl_6 O_3 + H_2 O$. Diese Formel giebt:

C_4	306,08	14,95
Cl_6	1327,92	64,88
H_2	12,50	0,61
O_4	400,00	19,56
	2046,50	100,00.

Chloressigsaures Silberoxyd. Wenn man feuchtes Silberoxyd in eine concentrirte kalte Auflösung von Chloressigsäure bringt, so sieht man es sich verwandeln in graue Blättchen von chloressigsaurem Silberoxyd. Fügt man ein wenig Wasser hinzu, so löst sich das Salz auf, und beim Abdampfen der Lösung im trocknen Vacuum und bei Ausschluss des Lichtes erhält man das chloressigsaure Silberoxyd in kleinen krystallinischen Körnchen und krystallinischen Blättchen.

Dieses Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, sehr veränderlich am Lichte und nimmt von diesem Puncte aus die Aufmerksamkeit der Physiker in Anspruch.

Auf einem Blatte Papier erhitzt, schmilzt es plötzlich, indem es Dämpfe ausstösst, welche nach Chloressigsäure riechen, und als Rückstand eine Vegetation von reinem Chlorsilber hinterlässt. Es konnte die Analyse dieses Salzes nicht durch blosses Erhitzen gemacht werden; ein Theil der Substanz wäre offenbar durch Umherschleudern verloren gegangen. Wenn man sie aber mit Alkohol befeuchtet und diesen letzteren entflammt,

so bewirkt dieser eine langsame Zersetzung des Salzes, und das Chlorsilber bleibt rein und vollständig in dem Schälchen zurück. Auf diese Weise wurden die folgenden Analysen mit einem im kalten luftleeren Raume getrockneten Salze angestellt.

I. 0,440 gaben 0,235 Chlorsilber.

II. 1,000 gaben 0,009 Wasser, 0,322 Kohlensäure.

III. 0,300 gaben 0,159 Chlorsilber.

IV. 1,000 gaben 0,007 Wasser, 0,325 Kohlensäure.

Daraus ergeben sich folgende Resultate:

	1. 2.	3. 4.
Kohlenstoff	8,91	8,99
Wasserstoff	0,09	0,07
Silber	39,99	39,99
Chlor. Sauerstoff	51,01	51,05
	100,00	100,00.

Die Wassermenge ist zu gering, als dass man Zweifel hegen könnte über die wahre Zusammensetzung dieses Salzes. Es ist klar, dass es wasserfrei ist. Seine Formel wird ausgedrückt durch $C_4 Cl_6 O_3 Ag O$.

Es führt dieselbe zu folgenden Zahlen:

C_4	306,08	9,04
Cl_6	1327,92	39,23
O_4	400,00	11,82
Ag	1351,00	39,91
	3385,00	100,00.

Chloressigsaures Methyloxyd. Die Chloressigsäure besitzt eine ausserordentliche Disposition, sich zu ätherificiren. Destillirt man Holzgeist, Chloressigsäure und ein wenig Schwefelsäure zusammen, so ist man sicher, genau die Quantität von chloressigsaurem Holzgeist zu erhalten, welche der angewendeten Säure entspricht. Wird das Destillat mit Wasser verdünnt, so sinkt die neue Substanz als eine ölige Flüssigkeit zu Boden; sie ist farblos, dichter als Wasser, von angenehmem Geruch nach Münze, an den des Chloräthers erinnernd.

0,553 gaben 0,097 Wasser und 0,431 Kohlensäure; daraus folgt:

Kohlenstoff	21,5
Wasserstoff	1,7
Chlor } Sauerstoff }	76,8
	100,0.

Durch Rechnung würde man aus der Formel $C_4 Cl_6 O_3 + C_2 H_6 O$ finden:

C_6	459,12	20,70
Cl_6	1327,92	59,69
H_6	37,50	1,68
O_4	400,00	17,93
	2224,54	100,00.

Chloressigsaures Aethyloxyd. Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man Alkohol, Chloressigsäure und Schwefelsäure, oder auch Alkohol, Schwefelsäure und ein chloressigsaures Alkali destillirt. Wird das flüchtige Product mit Wasser verdünnt, so lässt es eine ölige farblose Substanz zu Boden fallen, welche sehr stark nach Münze, ähnlich dem Chloräther, riecht.

I. 0,451 gaben 0,427 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

II. 0,457 einer anderen Bereitung gaben 1,007 Chlorsilber.

Daraus folgt:

Kohlenstoff	26,19
Wasserstoff	2,80
Chlor	54,36
Sauerstoff	16,65
	100,00.

Nach der allgemeinen Formel der Aetherarten würde er folgende Zusammensetzung besitzen: $C_4 Cl_6 O_3 + C_4 H_{10} O$.

C_8	612,16	25,3
H_{10}	62,50	2,5
Cl_6	1327,92	54,9
O_4	400,00	17,3
	2402,58	100,0.

Chloressigsaures Ammoniak. Wenn man die Chloressigsäure in Ammoniak löst und die Flüssigkeit in der Kälte dem luftleeren Raume aussetzt, oder selbst der freien Luft, so bilden sich nach einiger Zeit zahlreiche Krystalle von chloressigsaurem Ammoniak.

An der Luft getrocknet, bietet das Salz folgende Zusammensetzung dar:

C_4	306,0	10,8
Cl_6	1326,9	79,1
O_8	800,0	
H_{18}	112,5	3,9
N_2	177,0	6,2
	2722,4	100,0.

Chloressigsaures Kali. Dieses Salz ist sehr leicht zu erhalten. Es reicht hin, die Chloressigsäure mit kohlensaurem Kali zu sättigen und die Flüssigkeit der Selbstverdunstung zu überlassen. Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche, auf Fliesspapier abgetropft, an der Luft keine Veränderung erleiden. Demungeachtet nehmen sie an feuchter Luft ein wenig Wasser an, jedoch in keinem Vergleich mit dem deliquescirenden essigsauren Kali.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel $C_4 Cl_6 O_3 + KO + 2H_2O$. Bei der geringsten Erwärmung zersetzt sich dieses Salz mit einer Art von Explosion.

Unter den Reactionen der Chloressigsäure ist eine der ausgezeichnetsten jedenfalls die, welche die Alkalien auf sie ausüben. Wenn man Chloressigsäure mit einem Ueberschusse an Ammoniak kocht, so entwickelt sich eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und sich sehr leicht als Chloroform zu erkennen giebt. Zugleich bildet sich kohlensaures Ammoniak, welches in dem Recipienten krystallisirt. In der Retorte bleibt kein Rückstand.

Obgleich das Chloroform ein Körper ist, den man sehr leicht erkennen kann, so glaubte ich jedenfalls, dass es nothwendig sei, diess durch eine Analyse festzustellen.

0,579 gaben 0,050 Wasser, 0,214 Kohlensäure. Diess giebt:

Kohlenstoff	10,25	C_2	10,24
Wasserstoff	0,96	H_2	0,83
Chlor	88,79	Cl_6	88,93
	100,00		100,00.

Die Chloressigsäure verhält sich also wie das Chloral, in sofern sich sein Atom verdoppelt, um Kohlensäure und Chloroform zu bilden, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_4 Cl_6 H_2 O_4 = C_2 O_4 + C_2 H_2 Cl_6.$$

Man muss einen gewissen Ueberschuss von Alkali anwenden, damit diese Zersetzung recht vollständig vor sich gehe, was sich sehr gut daraus erklärt, dass jedes Atom Chloressigsäure 2 At. Kohlensäure liefert.

Wendet man statt des Ammoniaks kaustisches Kali im Ueberschusse an und erhöht die Temperatur, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit in Kochen geräth, das auch von selbst so lange fortfährt, bis die Einwirkung vollendet ist. Es ent-

wickelt sich ebenfalls Chloroform, doch viel weniger als mit Ammoniak.

Die Chemiker, welche noch über die merkwürdige Reaction des Chloroforms auf die Alkalien Zweifel hegen, durch welche ein Chlormetall und ein ameisensaures Salz gebildet wird, würden in der Einwirkung der Chloressigsäure auf das Kali ein leichtes und sicheres Mittel finden, ihre Zweifel zu zerstreuen. In der That, wenn man die alkalische Flüssigkeit ein wenig concentrirt, so giebt sie beim Erkalten eine sehr grosse Menge von Chlorkalium; die davon abgegossene Flüssigkeit wirkt auf salpetersaures Silberoxyd sehr stark, wie die ameisensauren Salze, ein.

Es bildet sich also, wenn man Chloressigsäure auf Kali einwirken lässt, auf einmal kohlensaures Kali, Chloroform, Chlorkalium und ameisensaures Kali. Die beiden ersten Producte sind primitiv, die beiden anderen secundär und gehen offenbar aus der Einwirkung des Kali's auf das Chloroform hervor.

Die Chloressigsäure liefert, mit Aetzbaryt behandelt, in der Siedhitze kohlensauren Baryt, welcher zu Boden fällt, und Kohlensäure, welche entweicht.

Unter den Meinungen, welche die Entdeckung und das Studium der Chloressigsäure veranlassen können, werde ich, wie ich hoffe, nicht gegen die Stimmen der Chemiker, mich der zuwenden, welche die einfachste ist und welche sich am natürlichsten dem Beobachter aufdrängt, ohne mich von dem Wunsche hinreissen zu lassen, Theorien zu verfolgen, welche mich zu mehr oder weniger geprüften Erklärungen führen würden.

Für die Essigsäure will ich die alte Formel beibehalten, nämlich $C_4 H_6 O_3 + H_2 O$, und sage, dass der Wasserstoff darin durch Chlor vertreten werden kann. Die Verbindung, welche sich dadurch bildet: $C_4 Cl_6 O_3 + H_2 O$, nenne ich Chloressigsäure.

Ich bin überzeugt, dass an die Stelle des Chlors auch Brom, Jod, Schwefel, vielleicht auch Sauerstoff treten kann; ich zweifle nicht, dass alle diese einfachen Körper durch gewisse zusammengesetzte Verbindungen vertreten werden können, welche, wie man weiss, bei vielen Gelegenheiten die einfachen Körper ersetzen können. Es ist diess eine ergiebige Quelle für neue Verbindungen und für Erklärungsweisen schon bekannter.

Man begreift jetzt die Natur eines Körpers, auf welchen

auch ich die Aufmerksamkeit der Chemiker zu lenken suchte. Ich rede von dem Producte, welches entsteht, wenn man Alkohol mit Chlor behandelt, und den Namen Chloral erhalten hat. Durch Oxydation giebt der Alkohol eine Substanz, welche unter dem Namen Aldehyd bekannt ist und welche zu dem Chloral in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zu der Chloressigsäure; denn man hat:

$C_4 H_6 O + H_2 O$ Aldehyd.
$C_4 Cl_6 O + H_2 O$ Chloraldehyd (Chloral).
$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ Essigsäure.
$C_4 Cl_6 O_3 + H_2 O$ Chloressigsäure.

Und wenn ich, die obigen Thatsachen zusammenfassend, diesen beiden so klaren und überzeugenden Beispielen die Kraft einer Allgemeinheit beilege, so komme ich dahin, an den Grundsatz zu erinnern, von dem ich ausgegangen bin, nämlich, dass es unter den organischen Körpern gewisse Classen *(types)* giebt, in denen der Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden kann, ohne dass der Charakter derselben wesentlich verändert würde.

In dem Vorstehenden habe ich nicht mit in Betracht gezogen, dass die Chloressigsäure und das Chloraldehyd unter dem Einflusse der Alkalien sich zersetzen und beide Chloroform bilden. Wollte man dieser Thatsache mehr Wichtigkeit verleihen und ihr eine ernste Bedeutung beilegen hinsichtlich der Formel dieser Körper, so könnte man zu einer Hypothese geführt werden, welche vielleicht Anhänger finden würde.

$C_2 H_2$ = Formyl.
$C_2 H_2 O_3$ = Ameisensäure.
$C_2 H_2 Cl_6$ = Chlorameisensäure.
$C_2 H_2 H_6$ = würde das Formylammoniak sein *).
$C_2 O_4 + C_2 H_2 H_6$ = Essigsäure.
$C_2 O_4 + C_2 H_2 Cl_6$ = Chloressigsäure.
$C_2 O_2 + C_2 H_2 H_6$ = Aldehyd.
$C_2 O_2 + C_2 H_2 Cl_6$ = Chloraldehyd.

Die Wichtigkeit einer Reaction, der ähnlich, welche die Alkalien auf die Chloressigsäure und das Chloraldehyd hervorrufen, kann nicht überschätzt werden, wenn man sieht, wie die Alkalien auf den gechlorten Aether des Hrn. Malaguti einwirken.

*) Indem das Formyl den Stickstoff (N_2) vertreten würde.
(D. Red.)

In der That, wenn ein Chemiker den gechlorten Aether isolirt erhalten hätte, ohne sein Verhalten in den zusammengesetzten Aetherarten zu kennen, so würde er sehr geneigt sein, darin einen Körper zu erblicken, welcher in die Classe der wasserfreien Essigsäure gehört. Denn:

$C_4 H_6 O_3$ = wasserfreie Essigsäure.

$\left.\begin{matrix} C_4 H_6 O \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$ = gechlorter Aether.

Diese Vermuthungen würden zur Gewissheit werden, wenn er den gechlorten Aether unter dem Einflusse des Kali's sich in Chlorkalium und essigsaures Kali hätte umwandeln sehen.

Wenn man aber weiss, dass in dem Essigäther, der mit Chlor behandelt ist, der gechlorte Aether die Stelle des gewöhnlichen Aethers einnimmt und seine Rolle spielt, so fühlt man sogleich die Nothwendigkeit, den gewöhnlichen Aether $C_4 H_{10} O$ als den Typus anzusehen und den gechlorten Aether $C_4 Cl_4 H_6 O$ als eine Modification desselben zu betrachten, wenn man die Zersetzungen aus den Augen lässt, welche er durch verschiedene Agentien erleiden kann und in denen der Charakter desselben ganz verändert wird.

Den Beispielen, welche ich im Verlaufe dieser Denkschrift angeführt habe, füge ich noch eines hinzu, welches ich in den schönen und wichtigen Untersuchungen des Hrn. Regnault über die holländische Flüssigkeit finde. Dieser Chemiker, dessen Geschicklichkeit der Academie bekannt ist, hat durch genaue Versuche erwiesen, dass das ölbildende Gas 2 Vol. Wasserstoff verlieren und 2 Vol. Chlor aufnehmen kann, und dass sich dabei ein neues Gas bildet, welches ich *Gas chloroléfiant* nenne, welches sich mit einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure verbindet, um die holländische Flüssigkeit ($C_4 H_8 Cl_4$) zu bilden, ganz wie das ölbildende Gas durch dieselbe Verbindung den Chlorwasserstoffäther erzeugt ($C_4 H_{10} Cl_2$).

Wenn also die Essigsäure, das Aldehyd, der Aether, das ölbildende Gas Wasserstoff verlieren und ein gleiches Volumen an Chlor aufnehmen, so erzeugen sie Körper, welche zu derselben Classe gehören wie sie selbst, nämlich die Chloressigsäure, das Chloraldehyd, den gechlorten Aether und das *Gas chloroléfiant*.

In allen diesen Körpern nimmt das Chlor die Stelle des

Wasserstoffes ein und verändert durchaus nicht die Eigenschaften der Verbindung; war sie eine Säure, eine Base oder ein neutraler Körper, so ist die neue Verbindung gleichfalls eine Säure, eine Base oder ein neutraler Körper, und zwar mit demselben Sättigungsvermögen.

Das Eintreten des Chlors an die Stelle des Wasserstoffes verändert durchaus nicht die äusseren Eigenschaften der Molecüle. Wenn die inneren Eigenschaften sich verändern, so erscheint diese Modification nur als eine neue dazwischen tretende Kraft; die Molecüle selbst sind zerstört und in neue Verbindungen umgewandelt, in denen jedes Element seine Verwandtschaftskraft befolgt, welche es besitzt, und erzeugen somit die stabilsten Verbindungen, welche sich bilden können.

Es ist klar, dass ich, indem ich mich an das System der Ideen anschliesse, welches die Thatsachen vorschreiben, die elektro-chemischen Theorien ganz vernachlässigt habe, auf die Hr. Berzelius im Allgemeinen die Ansichten gründet, welche in den Meinungen überwiegen, die dieser ausgezeichnete Chemiker zu den herrschenden zu machen suchte.

Aber diese elektro-chemischen Ideen, diese specielle Polarität, welche den Atomen der einfachen Körper zugeschrieben worden ist, sind sie denn auf so evidente Thatsachen gegründet, dass sie zu Glaubensartikeln erhoben werden dürften? Oder wenigstens, wenn man sie als Hypothesen ansehen will, haben sie die Eigenschaft, sich nach den Thatsachen zu richten, sie zu erklären, sie mit solcher Sicherheit voraussehen zu lassen, dass man eine grosse Hülfe in den chemischen Untersuchungen daraus gezogen hätte?

Man muss zugeben, dass dem nicht so ist; das, was uns nützt, was in der mineralischen Chemie uns leitet, ist der Isomorphismus, eine auf Thatsachen gegründete Theorie, die, wie man weiss, wenig Uebereinstimmendes mit der elektro-chemischen Theorie besitzt.

Fürwahr! in der organischen Chemie spielt die Substitutionstheorie dieselbe Rolle wie der Isomorphismus in der anorganischen Chemie, und vielleicht wird man einst durch die Erfahrung finden, dass diese beiden allgemeinen Gesichtspuncte sich eng an einander anschliessen, von derselben Ursache abhängen

und sich unter einem gemeinsamen Ausdrucke zusammenfassen lassen.

Für diesen Augenblick muss man aus der Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure, des Aldehyds in Chloraldehyd, aus der Thatsache, dass aller Wasserstoff dieser Körper durch das gleiche Volumen Chlor ersetzt ist, ohne dass der Grundcharakter der Verbindung verändert sei, schliessen:

dass in der organischen Chemie gewisse Typen sich finden, welche sich selbst noch erhalten, wenn in ihnen an der Stelle des Wasserstoffes, den sie enthalten, gleiche Volumina Chlor, Jod, Brom eingeführt sind;

d. h. dass die Substitutionstheorie sich auf Thatsachen stützt, und zwar auf Thatsachen, welche zu den schlagendsten in der organischen Chemie gehören *).

XXXI.

Ueber das Fuselöl der Kartoffeln und seine Verbindungen.

Von

AUGUST CAHOURS.

(Annales de Chim. et de Phys. Januar 1839. p. 81.)

Dumas hat vor einigen Jahren, als er sich mit den flüchtigen Oelen beschäftigte, die Zusammensetzung des Fuselöles der Kartoffeln in einer in dem LVI. Theile der *Annales de Chim. et de Phys.* eingerückten Abhandlung angegeben. Diese Substanz, merkwürdig sowohl durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung und ihre Eigenschaften, als durch die Beständigkeit ihres Siedepunctes, gehört zu der Classe der am besten bestimmten unmittelbaren Stoffe. Da ich eine gewisse Menge von diesem Oele zu meiner Verfügung hatte, unterwarf ich sie einer genauen Untersuchung, und ich machte über diesen Gegenstand eine Abhandlung bekannt, welche in die *Comptes rendus etc., März 1837,* eingerückt wurde. Ich gab in der-

*) Hr. Biot nahm Gelegenheit, einige Bemerkungen über die chemischen Einwirkungen der Sonnenstrahlen anzuknüpfen; dieselben werden mit einer Abhandlung des Hrn. Biot über diesen Gegenstand in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden.

(D. Red.)

selben mehrere Versuche an, welche mir gestatteten, diese Substanz als dem Alkohol analog zu betrachten; ich hatte aber damals wirklich noch zu wenig Data, um ihr einen bestimmten und genauen Rang anzuweisen. Seitdem habe ich Resultate erhalten, die meine Vermuthungen bestätigten und mich jetzt bestimmen, sie als einen eigenthümlichen, dem gewöhnlichen Alkohol isomerischen und zu der interessanten, diesen Körper, den Holzgeist und das Aethal umfassenden, Reihe gehörenden Alkohol zu betrachten. Das ziemlich bedeutende Atomgewicht dieser Substanz und einige Eigenthümlichkeiten in Bezug auf den Kohlenwasserstoff, welcher das Radical davon ist, gestatteten mir nicht, die zahlreichen den Aetherarten, welche Methylen und Doppelkohlenwasserstoff zur Basis haben, entsprechenden Verbindungen zu erhalten. Dessenungeachtet scheint mir aus den Thatsachen, die ich beobachtet habe und in dieser Abhandlung angeben werde, hervorzugehen, dass man genöthigt sein wird, in dem Fuselöl und den daraus entstehenden Verbindungen das Dasein eines eigenthümlichen Radicals, $C_{10} H_{10}$, anzunehmen, welches man leicht in isolirtem Zustande erhalten kann. Nimmt man das Dasein dieses Radicals an, so lassen sich die Verbindungen, die es erzeugt, leicht auf Formeln bringen:

C_{40} *) H_{40} Amilen.

$C_{20} H_{20}$, $H_4 O_2$ Bihydrat oder Fuselöl.

$C_{20} H_{20}$, $H_2 O$ Monohydrat; unbekannt.

$C_{20} H_{20}$, $Br H_2$ bromwasserstoffsaures Amilen.

$C_{20} H_{20}$, $J_2 H_2$ jodwasserstoffsaures Amilen.

$2 S O_3$, $C_{20} H_{20}$, $H_2 O$ doppeltschwefelsaures Amilen, entsprechend der Schwefelweinsäure.

$S O_3$, $Ba O + S O_3$, $C_{20} H_{20}$, $H_2 O + H_4 O_2$ Amilenschwefelsäure, Barytsulfoamilat.

Nachdem ich diese verschiedenen Verbindungen auf eine allgemeine Weise betrachtet habe, will ich mir Mühe geben, ihre besondere Geschichte vorzutragen.

Bihydrat des Amilens oder Fuselöl.

Diess ist eine ölige farblose, sehr flüssige flüchtige Flüssigkeit, welche einen starken Geruch und einen scharfen und

*) Der Verf. rechnet nach dem von Dumas angenommenen Kohlenstoffatome. D. Red.

brennenden Geschmack besitzt. Als Dampf eingeathmet, verursacht dieses Oel eine Beklemmung der Brust und reizt stark zum Husten. Es entzündet sich nur mit Schwierigkeit. Soll diess geschehen, so muss es zuvor erhitzt werden und brennt alsdann mit einer blauen sehr reinen Flamme. Im reinen Zustande kommt es bei 132° und einem Luftdrucke von 0,76° M. in's Kochen. Sein spec. Gew. ist gleich 0,8184 bei einer Temperatur von 15°. In eine mit Luft angefüllte Flasche gebracht, die ich während 2 Jahren häufig öffnete, erlitt dieses Oel nur eine geringe Veränderung. Es besass alsdann blos eine schwach saure Reaction. Wenn es mit ätzender Magnesia geschüttelt wurde, löste sich eine geringe Menge dieser Basis auf. Als ich das Magnesiasalz bei einer gelinden Wärme abdampfte, erhielt ich eine in Wasser lösliche Masse von krystallinischer Structur, die beim Zersetzen durch eine Säure eine ölige Substanz entwickelte, welche eine grosse Analogie mit den fetten flüchtigen Säuren zeigte *).

Mit trockner gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, absorbirt dieses Oel schnell beträchtliche Mengen davon, entwickelt Hitze und wird braun. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei einer gelinden Wärme auf, indem sie eine roth violette Farbe annimmt, und giebt eine der Schwefelweinsäure analoge Zusammensetzung. Mit Phosphor und Brom oder Jod destillirt, bildet sie Zusammensetzungen von der Gattung der Aetherarten. Lässt man einige Stunden trocknes Chlorgas hineinstreichen, so wird dieses Gas absorbirt. Das Oel erhitzt sich, entwickelt viel Chlorwasserstoffsäure und giebt ein Product, das dem Chloral sehr nahe kommt. Endlich entwickelt es, mehrere Male über wasserfreier Phosphorsäure destillirt, einen flüchtigen Kohlenwasserstoff.

Ich will bei den Eigenschaften dieses Oeles nicht länger verweilen. Ich muss nur noch einige Worte über das Verfahren sagen, welches man befolgen muss, um es sich in reinem Zustande zu verschaffen.

Der Rückstand von der Rectification des Alkohols in den Branntweinbrennereien enthält diese Substanz, mit einer ziem-

*) Die allzu geringe Menge Substanz, welche ich bei dieser Gelegenheit erhielt, gestattete mir nicht, sie zu analysiren.

lich grossen Menge Alkohol vermischt. Auch liegt der Siedepunct des rohen Oeles gewöhnlich zwischen 90 und 95°. Um es zu reinigen, schüttelt man es mehrere Male mit Wasser und destillirt es nachher, bis sein Siedepunct auf 132° gekommen ist. Jetzt wechselt man mit der Vorlage und erhält eine Flüssigkeit, deren Siedepunct während der ganzen Dauer der Destillation sich nicht mehr ändert. Eine neue Rectification giebt ein vollkommen reines Product.

Dieses Oel, der Analyse unterworfen, gab mir folgende Resultate:

I. 0,280 Gr. gaben mir bei ihrem Verbrennen mit Kupferoxyd 0,343 Wasser und 0,696 Kohlensäure.

II. 0,320 Gr. desselben Oeles gaben 0,372 Wasser und 0,787 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Th.:

	Gef.		Ber.
	I.	II.	
Kohlenstoff	68,90	68,12	68,63
Wasserstoff	13,58	13,46	13,43
Sauerstoff	17,52	17,42	17,94
	100,00	100,00	100,00.

Diese Analysen bestätigen völlig die früher von Dumas erhaltenen Resultate und leiten auf die Formel $C_{20}H_{24}O_2$, die dieser Chemiker angenommen hatte. Die aus der Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes abgeleiteten Zahlen leiten darauf, die eben angeführte Formel als 4 Vol. darstellend zu betrachten. Man kann diese Formel in $C_{20}H_{20}$, H_4O_2 zerlegen, was diese Substanz als aus einem dem ölbildenden Gase isomerischen Kohlenwasserstoff und Wasserdampf gebildet, zu betrachten gestattete.

Wirkung der Schwefelsäure auf das Fuselöl.

Wenn man gleiche Gewichtstheile Fuselöl und Schwefelsäure von 66° zusammenbringt, so färbt sich das Gemenge stark und erhitzt sich, ohne Entwickelung von schwefliger Säure; die Reaction erfolgt vollständig, ohne dass man selbst genöthigt ist, das Gemenge zu erhitzen. In diesem Falle erzeugt sich eine eigenthümliche Säure, welche man leicht von der im Ueberschusse vorhandenen Schwefelsäure abscheiden kann, wenn

man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Man erhält auf diese Weise schwefelsauren Baryt und ein lösliches Salz dieser Basis. In diesem Zustande ist dieses Salz noch nicht rein, es ist mit einer braunen Substanz verunreinigt, von der man es leicht befreien kann, wenn man die Auflösung bei einer gelinden Wärme concentrirt, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die auf Filtrirpapier getrockneten Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst und mit thierischer Kohle behandelt. Die Flüssigkeit ist nach dem Filtriren farblos. Der freiwilligen Abdampfung überlassen, setzt sie das Salz in perlmutterartigen Blättern ab. 2 oder 3 auf einander folgende Krystallisationen reichen hin, um ein vollkommen reines Product zu geben.

Wenn man allmählig Schwefelsäure in die Auflösung des Barytsalzes giesst, so bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und man erhält eine Flüssigkeit, die in sehr concentrirtem Zustande etwas syrupartig ist. Diess ist eine Auflösung der Amilenschwefelsäure in Wasser. Einmal erhielt ich diese Säure durch freiwillige Verdampfung im krystallisirten Zustande. Sie zeigte sich in Gestalt kleiner sehr feiner Nadeln. Diese Säure ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, ihr Geschmack ist zugleich sauer und bitter, sie röthet das Lakmuspapier stark. In sehr concentrirtem Zustande zersetzt sie sich beim Kochen, es erzeugt sich wieder Oel und man erhält freie Schwefelsäure. Dieselbe Zersetzung wird im luftleeren Raume in sehr kurzer Zeit bewirkt. Diese Säure erzeugt in keiner Salzauflösung einen Niederschlag. Ich habe einige von den Salzen, die sie mit den Basen bildet, untersucht. Ich bemühte mich vornehmlich, eine vergleichende Untersuchung derselben mit dem entsprechenden schwefelsauren Salze anzustellen.

Amilenschwefelsaures Kali.

Dieses Salz ist fest, farblos, sehr bitter, im Wasser in der Wärme und Kälte sehr löslich, in Alkohol löslich. Seine wässerige Auflösung, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, setzt es bei freiwilliger Verdampfung in Gestalt feiner, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirter Nadeln ab. Zuweilen zeigt es sich weniger bestimmt ausgebildet, in Ge-

stalt von Schuppen. Im luftleeren Raume getrocknet, gab mir dieses Salz bei der Analyse folgende Resultate:

1,15 Gr. amilenschwefelsaures Kali gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,538
Kohlensäure	1,219.

1 Gr. dieses Salzes, im luftleeren Raume getrocknet und in einer Platinschale verbrannt, gab mir einen Rückstand von 0,422 schwefelsaurem Kali. Diess giebt:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	29,39	29,56
Wasserstoff	5,13	5,32
Sauerstoff	3,89	3,86
Schwefelsäure	19,38	19,31
Schwefelsaures Kali	42,21	41,95
	100,00	100,00.

Diese Zahlen leiten offenbar hinsichtlich der Zusammensetzung dieses Salzes auf die rationelle Formel:

$$SO_3, KO + SO_3, C_{20}H_{20}, H_2O,$$

welche vollkommen der Formel entspricht:

$$SO_3, KO + SO_3, C_8H_8, H_2O,$$

welche das schwefelsaure Salz derselben Basis darstellt.

Amilenschwefelsaurer Baryt.

Dieses Salz zeigt sich in Gestalt sehr glänzender perlmutterartiger Blättchen. Es ist farblos, sein Geschmack ist stark bitter, es ist sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol, mehr jedoch in der Wärme als in der Kälte, kaum löslich in Aether. Der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt sich dieses Salz bei einer Temperatur, die nicht viel über 200° beträgt, und giebt eine ölige Substanz, indem sie als Rückstand schwefelsauren Baryt, mit Kohle gemengt, lässt. Lange Zeit mit Wasser gekocht, zersetzt sich dieses Salz, indem es Oel, welches sich wieder erzeugt, und Schwefelsäure bildet, welche frei wird, so wie auch schwefelsauren Baryt, welcher sich zersetzt. Die Bereitung dieses Salzes habe ich bei der Amilenschwefelsäure beschrieben.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab mir folgende Resultate:

1,224 Gr. amilenschwefelsaurer Baryt gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,544
Kohlensäure	1,079.

0,805 Gr. desselben gleichfalls bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt, der 0,382 wog.

Diess giebt:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	24,36	25,00
Wasserstoff	4,93	4,88
Sauerstoff	6,86	6,41
Schwefelsäure	16,40	16,31
Schwefelsauren Baryt	47,45	47,40
	100,00	100,00.

Diese Zahlen leiten offenbar auf die rationelle Formel:

$$SO_3, BaO + SO_3, C_{20}H_{20}, H_4O_2.$$

Der schwefelweinsaure Baryt, bei 100° getrocknet, wird durch die Formel dargestellt:

$$SO_3, BaO + SO_3, C_8H_8, H_4O_2.$$

Dasselbe Barytsalz, blos zwischen Doppellagen von Löschpapier getrocknet, gab mir beim Glühen folgende Resultate:

1,163 Gr. dieses Salzes gaben einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt, der 0,530 Gr. wog.

0,775 Gr. desselben Salzes gaben gleichfalls einen Rückstand von schwefelsaurem Baryt, der 0,351 wog.

Diese Zahlen stimmen mit der rationellen Formel überein:

$$SO_3, BaO + SO_3, C_{20}H_{20}, H_8O,$$

welche der Formel entspricht:

$$SO_3, BaO + SO_3, C_8H_8, H_6O_3,$$

welche die rationelle Formel des schwefelweinsauren Baryts unter denselben Umständen darstellt.

Amilenschwefelsaurer Kalk.

Dieses Salz zeigt sich in Gestalt warzenartiger vollkommen weisser Krystalle, wenn es rein ist. Es fühlt sich fett an, ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen bittern und etwas pikanten Geschmack. Der Wirkung der Hitze in verschlossenen Gefässen unterworfen, zersetzt es sich, indem es eine ölartige Substanz giebt, welche Aehnlichkeit mit der hat, welche der amilenschwefelsaure Baryt giebt. Dieses Salz zeigt eine Erscheinung, die bei einer ziemlich grossen Anzahl von Kalk-

salzen beobachtet worden ist, nämlich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte klare Auflösung dieses Salzes trübt sich, sobald man sie zum Sieden bringt.

Die Analyse dieses blos zwischen Doppellagen von Löschpapier getrockneten Salzes gab mir folgende Resultate:

0,950 dieses Salzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,513
Kohlensäure	1,067.

Ausserdem gaben 1,045 Gr. desselben Salzes beim Glühen einen Rückstand von schwefelsaurem Kalk, der 0,362 wog.

Diess giebt in 100 Th.:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	31,00	30,93
Wasserstoff	6,00	6,06
Sauerstoff	8,12	8,10
Schwefelsäure	20,25	20,26
Schwefelsauren Kalk	34,63	34,65
	100,00	100,00.

Diese Resultate leiten offenbar auf folgende rationelle Formel:

$$SO_3, CaO + SO_3, C_{20}H_{20}, H_4O_2,$$

welche vollkommen mit der des schwefelweinsauren Salzes von derselben Basis übereinstimmt.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Amilenschwefelsäure.

Amilenschwefelsaures Bleioxyd.

Dieses Salz zeigt sich in Gestalt kleiner Blättchen von schöner weisser Farbe. Es ist sehr löslich in Wasser und sein Geschmack ist zuckerartig und etwas bitter. Setzt man es einige Zeit im Wasser der gewöhnlichen Temperatur aus, so wird es zum Theil zerstört und es fällt schwefelsaures Bleioxyd nieder. Diese zerstörende Wirkung zeigt sich sogleich, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt und sie einige Augenblicke dabei erhält.

Blos zwischen Doppellagen von Löschpapier getrocknet, gab dieses Salz folgende Resultate:

1,250 Gr. dieses Salzes gaben einen Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd, der 0,654 wog.

Diese Resultate lassen sich durch die rationelle Formel ausdrücken:

SO_3, $PbO + SO_3$, $C_{20}H_{20}$, H_4O_2.

Dieses Salz wird bereitet, wenn man kohlensaures Bleioxyd in Amilenschwefelsäure auflöst.

Das amilenschwefelsaure Kupferoxyd krystallisirt in sehr schönen seidenglänzenden Blättchen von grünlich-blauer Farbe. Es wird sehr leicht erhalten, wenn man amilenschwefelsauren Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser.

Das amilenschwefelsaure Kobaltoxyd zeigt sich in Gestalt rosenrother in Wasser sehr löslicher Blättchen. Dieses Salz wird wie das vorige erhalten, indem man schwefelsaures Kobaltoxyd in eine Auflösung von amilenschwefelsaurem Baryt giesst.

Das amilenschwefelsaure Silberoxyd wird bereitet, wenn man kohlensaures Silberoxyd bei einer gelinden Hitze mit Amilenschwefelsäure behandelt. Dieses Salz zeigt sich in Gestalt kleiner farbloser Blättchen; es ist sehr löslich in Wasser.

Amilen.

Um die Hypothese, welche ich hinsichtlich des Fuselöles angenommen hatte, zu bestätigen und durch Versuche zu beweisen, dass diese Substanz zu der Gruppe der Alkohole gehört, musste der Kohlenwasserstoff davon abgeschieden werden, welchen ich als das Radical davon betrachtet hatte. Wenn man das von Dumas beschriebene Verfahren anwendet, welches darin besteht, die Substanz über wasserfreier Phosphorsäure zu destilliren, gelingt es völlig. Wenn man das Product der Reaction auf diese Säure mehrere Male wieder destillirt, es endlich nachher ohne Zusatz destillirt, so erhält man ein vollkommen reines Product.

Das auf diese Weise erhaltene Amilen zeigt sich in Gestalt einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit und besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, ist ölig und leichter als Wasser, siedet gegen 160° und besitzt ganz andere Eigenschaften als das Oel, aus dem es entsteht.

Die Analyse dieses Productes zeigt, dass es ein wirklicher Kohlenwasserstoff ist, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Methylen und das ölbildende Gas hat und sich von diesen letzteren nur durch den Zustand der Verdichtung seiner Elemente unterscheidet.

Ich habe mit diesem Producte 3 Analysen angestellt, welche mich auf folgende Zahlen leiteten:

0,450 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,561
Kohlensäure	1,393.

0,400 von derselben Substanz gaben:

Wasser	0,499
Kohlensäure	1,242.

0,250 Substanz gaben:

Wasser	0,309
Kohlensäure	0,777.

Diess giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Ber.
Kohlenstoff	85,78	85,87	86,00	85,95
Wasserstoff	14,22	14,13	14,00	14,05
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Um die rationelle Formel, welche für diesen Kohlenwasserstoff passt, zu bestimmen, suchte ich die Dichtigkeit seiner Dämpfe auf, und diese gab mir eine sonderbare Anomalie, welche weder das Methylen noch das ölbildende Gas zeigt. Man kann sich diese letztere erklären, wenn man bedenkt, dass die Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen flüchtiger sind als die Alkohole, aus denen man sie erhält, während das Gegentheil bei dem Kohlenwasserstoffe des Fuselöles der Fall ist. Gewöhnlich giebt aber auch ein Aequivalent dieser Kohlenwasserstoffe 4 Vol. Dampf, während in dem vorliegenden Falle 1 Aeq. nur 2 Vol. giebt. Der Kohlenwasserstoff, welchen Kane aus dem Essiggeiste erhielt, zeigt dieselbe Anomalie, und ich werde in den am Ende dieser Abhandlung beigefügten Betrachtungen zeigen, dass diese Erscheinung zu derselben Ordnung gehört wie die, welche der Kohlenwasserstoff des Fuselöles zeigt.

Die Bestimmung der Dichtigkeit seiner Dämpfe leitete mich auf folgende Resultate:

Temperatur der Luft	18°.
Temperatur der Dämpfe	200°.
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,508 Gr.
Volumen des Ballons	196 Cubikcent.
Luftdruck	0,756 M.
Zurückbleibende Luft	0.

Diess leitet auf die Zahl 5,061 für die gesuchte Dichtigkeit. Die berechnete Dichtigkeit würde sein 4,904.

Wirklich erhält man:

40 Vol. Kohlenstoff	16,864
40 Vol. Wasserstoff	2,752

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{19{,}616}{4} = 4{,}904.$$

Jodwasserstoffsaures Amilen.

Diese Zusammensetzung zeigt sich als eine farblose Flüssigkeit, die schwerer ist als das Wasser. Ihr Geschmack ist pikant und ihr Geruch knoblauchartig. Am zerstreuten Lichte aufbewahrt, verändert sie sich nicht; setzt man sie aber der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, so verhält es sich anders. Es zeigt sich alsdann nach Verlauf einiger Zeit eine röthlich-gelbe Farbe, welche mit der Zeit nicht zunimmt und von einer kleinen Menge frei gewordenen Jods herrührt. Einige Tropfen Kali reichen hin, um diese Farbe zum Verschwinden zu bringen.

Diese Flüssigkeit kommt gegen 120° bei einem Luftdrucke von 0,76 M. in's Kochen. Sie entzündet sich nicht bei Annäherung eines brennenden Körpers. Verwandelt man sie aber durch Erhitzen in Dampf und entzündet diesen, so verbrennt er mit einer Purpurfarbe. Durch eine wässerige Auflösung von concentrirtem Aetzkali wird sie nur sehr langsam zerstört, selbst bei der Temperatur der Siedhitze. Mit einer weingeistigen Auflösung des Kali's verhält es sich nicht so. In diesem Falle wird das jodwasserstoffsaure Amilen schnell zersetzt und man erhält beim Erkalten eine Masse von Jodkalium, welche krystallisirt.

Unterwirft man diese Zusammensetzung der Analyse, so erhält man folgende Resultate:

0,420 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,197
Kohlensäure	0,472.

0,480 desselben Körpers gaben:

Wasser	0,227
Kohlensäure	0,539.

Diess giebt in 100 Th.:

	I.	II.	Ber.
Kohlenstoff	30,96	31,03	30,83
Wasserstoff	5,25	5,34	5,53
Jod	63,79	63,63	63,64
	100,00	100,00	100,00.

Diess leitet auf die Formel:

$$C_{20}H_{22}J_2 = C_{20}H_{20}, J_2H_2.$$

Um die Atomenzahl dieser Zusammensetzung zu bestimmen, suchte ich die Dichtigkeit ihrer Dämpfe auf. Diess gab mir:

Temperatur der Luft	20°.
Temperatur der Dämpfe	149°.
Gewichtsüberschuss des Ballons	1,277 Gr.
Inhalt des Ballons	291 Cubikcent.
Luftdruck	0,756 M.
Zurückbleibende Luft	0.

Diess leitet auf die Zahl 6,675 für die gesuchte Dichtigkeit.

Die berechnete Dichtigkeit ist 6,79.

In der That erhält man:

20 Vol. Kohlenstoff	8,432
22 - Wasserstoff	1,513
2 - Jod	17,240
	27,185

$$\frac{27,185}{4} = 6,796.$$

Ein Blick auf diese Zahlen lässt sogleich eine auffallende Analogie zwischen dieser Zusammensetzung und dem Jodwasserstoffäther erkennen.

Das jodwasserstoffsaure Amilen wird dadurch bereitet, dass man ein Gemenge von 8 Th. Jod, 15 Th. Oel und 1 Th. Phosphor bei einer geringen Temperatur auf einander wirken lässt und das Gemenge langsam destillirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, nachher über geglühtem Chlorcalcium digerirt und endlich 2 oder 3mal destillirt. In diesem Zustande kann man es als rein betrachten.

Bromwasserstoffsaures Amilen.

Diese Zusammensetzung ist flüssig, farblos, flüchtig, schwerer als Wasser, besitzt einen scharfen Geschmack und einen zugleich knoblauchartigen und pikanten Geruch. Sie verändert sich weder an dem zerstreuten Lichte noch auch wenn sie der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Sie

destillirt, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, entzündet sich bei Annäherung eines brennenden Körpers mit Schwierigkeit. Ihr Dampf verbrennt mit einer grünlichen Flamme. Aetzkali oder Aetznatron, in Wasser aufgelöst, verändern sie nur langsam. Es bilden sich Brommetalle. Diese Zusammensetzung ist in Alkohol und Aether löslich.

Der Analyse unterworfen, gab sie mir folgende Resultate: 0,450 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,304
Kohlensäure	0,682.

Diess giebt für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Gef.	Ber.
Kohlenstoff	41,79	41,69
Wasserstoff	7,55	7,47
Brom	50,66	50,84
	100,00	100,00.

Diess leitet auf die rationelle Formel:

$$C_{20}H_{20}, Br_2H_2.$$

Chloramilal.

Wenn man einige Stunden lang einen Strom trocknes Chlorgas in 25—30 Gr. Fuselöl streichen lässt, wobei man im Anfange des Versuches das Gefäss, worin es sich befindet, erkältet, so wird dasselbe braun, erhitzt sich stark und kommt endlich selbst in's Kochen. Gegen das Ende der Operation muss man, um die Wirkung des Chlors *) zu unterstützen, dem Gefässe einige glühende Kohlen nahe bringen. Ist diese beendigt, so erhält man eine braune ölige Flüssigkeit, die schwerer ist als das Wasser, und einen starken und widrigen Geruch besitzt. Sie wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, das kohlensaures Natron aufgelöst hält, sie wird über geglühtem Chlorcalcium digerirt, nachher 2 oder 3mal destillirt. Man erhält auf diese Weise eine etwas gelbliche Flüssigkeit. Der Geschmack ist anfangs fast unmerklich, wird aber bald sehr scharf und ihr Geruch reizt zum Husten. Sie kommt gegen 180° in's Sieden. Sie ist in Wasser unlöslich, eben so auch in den alkalischen Auflösungen, löslich in Alkohol und Aether. Durch

*) Während der ganzen Reaction entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure.

Ihre weingeistige Auflösung wird die weingeistige Auflösung des salpetersauren Silberoxydes nicht gefällt, wenn es frisch bereitet ist. Aber nach Verlauf einiger Zeit wird sie sauer und es wird eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure frei. Diese Zusammensetzung scheint sich zum Fuselöle so zu verhalten wie das Chloral zum Alkohol.

Da Dumas bemerkt hatte, dass, wenn man Alkohol der Wirkung des Chlors unterwirft, 4 At. Wasserstoffgas verschwinden, ohne ersetzt zu werden, so war es wichtig, zu bestimmen, ob das Chlor in diesem Falle sich auf eine analoge Weise verhalten würde. Diess wurde durch den Versuch völlig bestätigt.

Die Analyse dieses Productes gab mir folgende Resultate:

0,340 Gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Wasser	0,188
Kohlensäure	0,543.

0,380 Gr. von derselben Substanz gaben:

Wasser	0,198
Kohlensäure	0,610.

Andererseits bestimmte ich das Chlor direct, indem ich mich der von Dumas angegebenen Methode bediente.

0,400 Gr. Substanz gaben mir 621 Chlorsilber, was 0,1535 Chlor darstellt.

Man erhält also für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	44,17	44,28
Wasserstoff	6,10	6,00
Sauerstoff	11,35	11,34
Chlor	38,38	38,38
	100,00	100,00.

Diess leitet auf die Formel:

$$C_{20} H_{17} O_2 Cl_3.$$

Die berechnete Formel würde sein:

C_{20}	765,20	44,09
H_{17}	106,08	6,11
O_2	200,00	11,54
Cl_3	663,96	38,26
	1735,24	100,00.

Die Wirkung des Chlors ist vielleicht nicht vollständig, aber diese Resultate stellen hinlänglich fest, dass ein Theil des Wasserstoffes verschwindet, ohne ersetzt zu werden.

Betrachtungen über die 3 Kohlenwasserstoffe, Amilen, Mesitylen und Citren.

Beim Amilen habe ich eine sonderbare Anomalie angegeben, die dieser Körper zeigt, und ich habe von dem Mesitylen eine ganz ähnliche angeführt. Bei Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe des Mesitylens gelangte ich zu dem Schlusse, dass der Mesitalkohol eben so wie der Amilalkohol nur 2 Vol. Dampf des Kohlenwasserstoffradicals auf 4 Vol. Wasserdampf enthält.

Obgleich das Citren und Camphen im isolirten Zustande einerlei Zusammensetzung haben, so zeigen sie doch sehr auffallende Verschiedenheiten, wenn man die Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe mit Chlorwasserstoffsäure aufmerksam und auf eine vergleichende Weise untersucht. In der That bemerkt man bald, dass der künstliche Citronen- und Terpentinölcampher eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben. Aus der Dichtigkeit der Dämpfe des freien und verbundenen Camphens konnte man der Analogie nach schliessen, dass das Camphen und Citren dieselben einfachen Bestandtheile und zwar ganz in demselben Verhältnisse enthalten, aber in einem Zustande verschiedener Dichtigkeit. Als ich das chlorwasserstoffsaure Citren genauer untersuchte, so erkannte ich sogleich, dass diese Zusammensetzung einen nicht so hohen Siedepunct hat als das Citren im isolirten Zustande. Diese Zusammensetzung trat alsdann in die Classe des Mesit- und Amilalkohols ein, und ich war genöthigt, zu schliessen, dass das chlorwasserstoffsaure Citren aus 2 Vol. Kohlenwasserstoff auf 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure bestehe. Diess ist durch Versuche vollkommen bestätigt worden. Als ich die Dichtigkeit der Dämpfe des Citrens mit Sorgfalt aufsuchte, fand ich, dass es nicht allein dieselbe Zusammensetzung wie das Camphen, sondern auch dieselbe Dichtigkeit habe.

Bei dem Standpuncte, auf welchem sich die Theorie der Aetherarten jetzt noch befindet, würde es meinerseits eine Verwegenheit sein, wollte ich aus meinen Versuchen einen Schluss zu Gunsten einer dieser Theorieen ziehen. Ich will blos bemerken, dass zwischen den Kohlenwasserstoffen und den ihnen entsprechenden Alkoholen ein sehr einfaches Verhältniss be-

steht. Untersucht man die verschiedenen bis jetzt gehörig untersuchten Alkohole, so bemerkt man, dass, wenn der Kohlenwasserstoff flüchtiger ist als der Alkohol, aus dem derselbe entsteht, er zu 4 Vol. eingeht, während er nur zu 2 eingeht, wenn er nicht so flüchtig ist. Ein so einfaches Verhältniss zwischen Körpern von dieser Natur bringt mich auf den Gedanken, die Kohlenwasserstoffe als Radicale der Aetherverbindungen zu betrachten. Diese Hypothese, welche zuerst von Chevreul angenommen wurde, scheint mir mit den bis jetzt beobachteten Thatsachen in einer sehr einfachen Beziehung zu stehen. Ich fühle recht wohl, wie wenig Gewicht die Meinung eines Chemikers haben muss, der sich mit einem Gegenstande dieser Art zum ersten Male beschäftigt. Es sei daher hier blos als Bemerkung beigefügt.

Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe des Mesitylens.

Temperatur der Luft	19°.
Temperatur der Dämpfe	164°.
Inhalt des Ballons	254 Cubikcent.
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,293 Gr.
Luftdruck	0,757 M.
Zurückbleibende Luft	0.

Diess leitet auf die Zahl 2,914 für die gesuchte Dichtigkeit. Die berechnete Dichtigkeit würde 2,805 sein. Wirklich erhält man:

12 Vol. Kohlenstoffdampf	5,0592
8 - Wasserstoff	0,5504
	5,6096

$$\frac{5,6096}{2} = 2,8018.$$

Bestimmung der Dichtigkeit des Citrendampfes.

Temperatur der Luft	22°.
Temperatur des Dampfes	216°.
Inhalt des Ballons	272 Cubikcent.
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,644 Gr.
Luftdruck	0,756 M.
Zurückbleibende Luft	0.

Diess leitet auf die Zahl 4,891 für die gesuchte Dichtigkeit. Die berechnete Dichtigkeit würde 4,77 sein. In der That erhält man:

20 Vol.	Kohlenstoffdampf	8,432
16 "	Wasserstoff	1,111
		9,543
		$\frac{9,543}{2} = 4,771.$

XXXII.

Ueber die Chlorkohlenstoffe CCl *und* CCl_2.

Von
V. REGNAULT.

(Ann. de Chim. et de Phys. Januar 1839. p. 104.)

Chlorkohlenstoff CCl_2.

Ich bereitete diesen Chlorkohlenstoff nach Faraday's Verfahren, indem ich das Perchlorür C_4Cl_{12} als Dampf durch eine mit Glasstücken angefüllte und bis zum Rothglühen erhitzte Glasröhre streichen liess. Es wird eine grosse Menge Chlor frei und es verdichtet sich eine durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, welche der Chlorkohlenstoff CCl_2 ist.

Diese Flüssigkeit ist durchaus nicht rein; sie hält eine grosse Menge Kohlenstoffperchlorür aufgelöst, das nicht durch die Wirkung der Wärme zersetzt wurde oder sich in den kälteren Theilen des Apparates wieder bildete. Ein Theil dieses letzteren Chlorkohlenstoffes wird dadurch zerstört, dass man die Substanz von Neuem durch die erhitzte Röhre streichen lässt, man vermag aber nicht die ganze Substanz durch dieses Mittel zu zersetzen. Die Flüssigkeit wird nachher mit Quecksilber geschüttelt, um das freie Chlor zu absorbiren, endlich unter einem schwachen Drucke, bei einer so niedrigen Temperatur als möglich, destillirt. Sammelt man nur die erste bei der Destillation übergehende Hälfte, so erhält man den Chlorkohlenstoff CCl_2, noch mit einer sehr kleinen Menge Perchlorür gemengt, das man ihm durch neue Destillation durchaus nicht entziehen kann.

0,900 dieses Productes, auf diese Weise gereinigt, gaben 0,002 Wasser und 0,454 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	13,95
Chlor durch Unterschied	86,05
	100,00.

Die Berechnung giebt:

1 At. Kohlenstoff	76,44	14,72
2 - Chlor	442,65	85,28
	519,09	100,00.

Der Verlust an Kohlenstoff hängt von der Anwesenheit des Perchlorürs ab.

Nach Faraday kommt der Chlorkohlenstoff CCl_2 bei 77° in's Kochen. Die von mir erhaltenen Producte fingen niemals vor 120° bei gewöhnlichem Luftdrucke zu kochen an.

Obgleich die untersuchte Flüssigkeit nicht chemisch rein war, so brauchte ich sie doch zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes, die auch selbst annäherungsweise zu kennen von Wichtigkeit war. Dieselbe wurde nach Gay-Lussac's Verfahren bestimmt, welches in Fällen, wie dieser, allein anwendbar ist.

Folgendes sind die Resultate des Versuches:

Gewicht der Substanz	0,923.
Volumen des Dampfes	202 Cubikcent.
Temperatur	160°.
Barometerstand	759 M.
Steigung des Quecksilbers	31 M.
Gewicht des Litre Dampf	7,559 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	5,82.

Diess stimmt mit der Zusammensetzung in Volumen überein:

4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,37116
8 - Chlor	19,52264
	22,89380

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{22{,}89380}{4} = 5{,}724.$$

Die Formel der Zusammensetzung ist daher C_4Cl_8. Sie gehört zu der Reihe des Aldehydenchlorürs. Es ist Doppeltkohlenwasserstoff C_4H_8, in welchem der Wasserstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt wird.

Der Chlorkohlenstoff C_4Cl_{12} besteht aus:

1 Vol. Chlorkohlenstoff C_4Cl_8	5,724
1 - Chlor	2,440

Dichtigkeit d. Chlorkohlenstoffs $C_4Cl_8 . Cl_4 = 8{,}164.$

Chlorkohlenstoff CCl.

Dieser Chlorkohlenstoff wurde zufällig von Julin aus Åbo bei Destillation von Salpetersäure entdeckt. Faraday und

Philipps, welche das Product Julin's analysirten, versuchten vergeblich, es wieder zu erzeugen. Man erhält diese Zusammensetzung, wenn man mehrere Male nach einander den flüssigen Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ durch eine bis zum lebhaften Rothglühen erhitzte Röhre gehen lässt. Er verdichtet sich in den kältesten Theilen der Röhre zu feinen seidenglänzenden Nadeln, welche man vermittelst Aether entfernt und die man blos zum zweiten Male zu sublimiren braucht, um sie ganz rein zu erhalten.

0,223 von dieser Substanz, durch gebrannten Kalk zersetzt, gaben 0,668 Chlorsilber.

Hieraus ergaben sich 73,89 Chlor.

Der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl$ besteht aus:

1 At. Kohlenstoff	76,44	25,67
1 – Chlor	221,32	74,33
	297,76	100,00.

Dieser Chlorkohlenstoff kocht bei einer hohen Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er fast geruchlos.

Der zum Umwandeln des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_8$ in den eben erwähnten angemessene Wärmegrad ist schwierig zu treffen. Erhitzt man zu stark, so ist die Zersetzung vollständig und es setzt sich Kohle ab.

XXXIII.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des in dem Gusseisen und den Stahlsorten enthaltenen Kohlenstoffes.

Von

V. REGNAULT, *Ingénieur des Mines.*

(Annales de Chimie et de Phys. Januar. 1839. p. 107.)

Die Bestimmung des in dem Gusseisen enthaltenen Kohlenstoffes ist sehr leicht und geschieht nach folgendem Verfahren mit grosser Genauigkeit:

5 Gr. Gusseisen, das in Feilspäne verwandelt, wenn das Metall weich ist, oder in einem Mörser zu Pulver zerstossen wird, wenn das Metall spröde ist, werden mit 60 oder 80 Gr. vorher geschmolzenem chromsaurem Bleioxyde gemengt. Ungefähr der dritte oder vierte Theil dieses Gemenges wird bei

Seite gelegt. Zu dem Uebrigen setzt man nachher 5 Gr. chlorsaures Kali, welche beinahe die zum Umwandeln des Eisens in Eisenoxyd erforderliche Menge Sauerstoff enthalten. Nachher wird das dreifache Gemenge in eine Glasröhre gebracht, wie die, welche zu organischen Analysen gebraucht werden, die aber weit kürzer sein kann. Obenauf schüttet man den Theil des Gemenges von Gusseisen und chromsaurem Bleioxyd, den man bei Seite gelegt hatte. Endlich fügt man an die Röhre den gewöhnlichen Liebig'schen Apparat zur Analyse organischer Substanzen.

Man erhitzt den Theil der Röhren, welcher das Gemenge ohne chlorsaures Kali enthält, und wenn er rothglühend ist, auch den Theil, welcher das chlorsaure Kali enthält, und schiebt das Feuer weiter in dem Maasse, dass die Entwickelung der Gase nachlässt. Auf diese Weise wird das Gusseisen zuerst durch den Sauerstoff des chlorsauren Kali's vollständig verbrannt, und nur eine sehr geringe Menge dieses Gases entweicht aus der Röhre. Nachher, wenn die Temperatur höher steigt, wird das Verbrennen durch das chromsaure Bleioxyd vollendet, welches beim Schmelzen die letzten Portionen Gusseisen oxydirt.

Es ist angemessen, die Röhre mit einem Kupferbleche zu umgeben, weil am Ende ziemlich stark erhitzt werden muss, um die vollkommene Schmelzung des chromsauren Bleioxydes zu bewirken.

Die Oxydation des Gusseisens erfolgt vollständig. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man nach dem Verbrennen die in der Röhre enthaltene Substanz zerreibt. Man bemerkt alsdann, dass kein Theil der Substanz übrig geblieben ist, der sich vom Magnet anziehen liesse. Uebrigens lässt sich die Analyse so leicht anstellen, dass es blos einer halben Stunde zu ihrer Ausführung bedarf.

Ueber die vollkommene Uebereinstimmung der Resultate kann man durch die 3 folgenden Analysen urtheilen, die mit einem vermittelst warmer Luft erhaltenen grauen Gusseisen angestellt wurden.

I. 5 Gr. gaben 0,582 Kohlensäure.
II. 5 Gr. gaben 0,585 Kohlensäure.
III. 5 Gr. gaben 0,588 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	3,22	3,23	3,25.

Enthält das Gusseisen Schwefel, so entwickelt sich keine Spur von schwefliger Säure. Der Schwefel bleibt als schwefelsaures Bleioxyd ganz in der Röhre. Ich überzeugte mich davon, indem ich Schwefeleisen verbrannte.

Vermittelst des chromsauren Bleioxydes allein erhält man nicht allen Kohlenstoff. Das chromsaure Bleioxyd wird, indem es viel Sauerstoff verliert, weniger schmelzbar, und die Oxydation dringt schwer zum Mittelpuncte grosser Körner ein.

XXXIV.

Ueber die quantitative Trennung des Arseniks vom Zinn und das Verhalten des Schwefelzinns in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Von

Dr. L. ELSNER.

Bekanntlich verwandeln sich einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden, in regulinische Metalle. Ihre Zusammensetzung kann daher quantitativ bestimmt werden, indem man sie in einem Strome durch Chlorcalcium getrockneten Wasserstoffgases vorsichtig erhitzt, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und endlich die Metalle *rein* zurückbleiben. Von den häufigeren Schwefelmetallen verhalten sich nur so und gestatten demnach auch diese quantitative Bestimmung die Schwefelverbindungen von Antimon, Wismuth, Silber, wie früher schon durch H. Rose gezeigt worden ist. Diesen Metallen reiht sich aber noch an das *Zinn*. — Denn auch die Schwefelungsstufen dieses Metalles werden in einem anhaltenden Strome von Wasserstoffgas nach und nach zu reinem regulinischen Zinn reducirt, wie das Resultat nachstehenden Versuches zeigt.

Es wurden absichtlich zu diesem Behufe erst dargestelltes höchstes Schwefelzinn, dem Gewichte nach 0,3235 Gr., in einem Strome trocknen Wasserstoffgases nach und nach vorsichtig erhitzt; erst verwandelte sich das Schwefelzinn im Maximo

in das im Minimo, was schon bei geringerer Erhitzung stattfand. Um auch dieses in regulinisches Metall zu verwandeln, war eine stärkere Erhitzung nöthig; auch erfolgte die völlige Reduction erst, nachdem ein anhaltender Strom von trocknem Wasserstoffgas mehrere Stunden lang darüber hingegangen war. Zuletzt, nachdem aller Schwefel vorsichtig aus der Glasröhre durch eine kleine Handlampe fortgetrieben war, auch keine Spur Schwefelwasserstoffgas sich mehr entwickelte und das Zinn zu kleinen Kugeln geflossen war, wurde das Metall mit einem Wasserstoffgasstrome so lange noch in Berührung gelassen, bis die Kugel völlig erkaltet war, um jede Einwirkung der Atmosphäre auf das noch heisse Metall zu verhüten. Der völlig erkaltete Apparat wurde gewogen und gab 0,1904 Gr. regulinisches Metall; der Rechnung nach hätten die 0,3235 Gr. höchstes Schwefelzinn geben müssen 0,2090 Gr. — Es geht demnach aus diesem Versuche hervor, dass hierdurch das Schwefelzinn völlig zerlegt wird in Schwefel und regulinisches Metall. — Auffallend deutlich zeigte sich der eigenthümliche Geruch des Zinns, als nämlich schon aller Schwefel fortgetrieben war und nur noch Wasserstoffgas durch den Apparat strömte. — Die nur eben beschriebene Eigenthümlichkeit des Schwefelzinns, in einem anhaltenden Strome von trocknem Wasserstoffgase reducirt zu werden, leitete mich auf ein Verfahren, wodurch Zinn von Arsenik getrennt werden kann. — In der Hauptsache wurde, da ja erwiesen war, dass Schwefelzinn völlig in regulinisches Metall und Schwefel in einem Strome von Wasserstoffgas zersetzt werden kann, — ganz der Weg der Trennung beider von einander eingeschlagen, den H. Rose für die Trennung von Arsenik und Antimon angegeben hat, nach welchem bekanntlich das Arsenik durch den Verlust bestimmt wird. — Die Apparate, die zu dem Versuche gebraucht wurden so wie die Operationsmethode waren ganz dieselbe wie sie sich angegeben finden in dem *Handb. d. analyt. Chemie von H. Rose. Bd. 2, 1838.* — Daher ich nur die Resultate meines Versuches hier anzuführen habe. — Um aus einer Legirung, die aus Zinn und Arsenik bestand, das Arsenik zu entfernen, wurde die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht. — Es wollte nicht gelingen, alles Arsenik hierdurch zu entfernen. — Es wurde aber alles Arsenik durch

die Behandlung mit Wasserstoffgas entfernt, als ich den Versuch auf folgende Weise anstellte. — Ein Theil der Legirung wurde in Königswasser gelöst und die beiden Metalle unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. — Die bei höchst gelinder Wärme getrockneten Schwefelmetalle wurden nun anhaltend in einem Strome trocknen Wasserstoffgases so lange erhitzt, bis in der Kugel des Glasapparates alles Schwefelzinn zu regulinischem Zinn reducirt worden war. — Das so erhaltene Zinn zeigte, vor dem Löthrohre behandelt, auch nicht die Spur eines Rückhaltes von Arsenik. — Da nun, wie oben gezeigt worden ist, das Schwefelzinn sich durch Wasserstoffgas quantitativ bestimmen lässt, so hat man auch hier, bei der Trennung des Zinns von Arsenik, nur nöthig, das rückbleibende Zinn zu wiegen, um so aus dem Verluste den Gehalt an Arsenik zu bestimmen, gerade wie es der Fall ist bei der quantitativen Trennung des Arseniks von Antimon.

XXXV.

Ueber die Auffindung in Wasser löslicher Metallverbindungen in Milch, Milch-Kaffee und Chocolade.

Von

Dr. L. ELSNER.

Unter den Untersuchungen flüssiger Nahrungsmittel auf etwa beigemischte Metallverbindungen gehört gewiss die Auffindung von solchen Verbindungen in Milch, Milch-Kaffee und Milch-Chocolade zu denjenigen Fällen, die in gerichtlich-chemischer Hinsicht einige Aufmerksamkeit verdienen; denn es ist ja eine schon durch Orfila längst bekannte Erfahrung, dass in Milch und milchhaltigen Flüssigkeiten geringe Mengen von Metallverbindungen vorhanden sein können, ohne dass eine äusserliche Veränderung an den genannten Flüssigkeiten wahrzunehmen ist. Es ist daher die Aufgabe für den untersuchenden Chemiker, auch diese geringen Mengen von metallischen Beimischungen auf eine leicht ausführbare und sichere Weise darzuthun. Ich sage absichtlich „auf eine *leicht* ausführbare Weise"; denn es ist jedem Chemiker bekannt, wie gross die

Schwierigkeiten sind bei Untersuchung organischer Stoffe auf mögliche Metallbeimischungen. — Die Methode muss daher eine ganz andere sein als die, wie solche von Orfila angegeben wurde, nämlich durch Verbrennung dieser genannten Stoffe zu Kohle und Ausziehung derselben durch Säuren die metallischen Beimischungen nachzuweisen. Ich habe daher einen anderen Weg eingeschlagen und fand ihn nach vielen Versuchen leicht und sicher ausführbar. — Hat man nämlich Milch, Milchkaffee und Milch-Chocolade auf Metalle zu untersuchen, so versetze man sie mit einigen Tropfen concentrirtem Essig oder Essigsäure und erwärme sie, bis sich der entstehende käseartige Niederschlag gut abgesetzt hat; hierdurch ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit so klar und nur so schwach gelblich gefärbt, dass sie, nachdem sie mit destillirtem Wasser verdünnt und abfiltrirt worden ist, jetzt mit den bekannten Reagentien auf Metalle untersucht werden kann. Die Niederschläge erscheinen nun mit den ihnen zukommenden Farben. — Hat man sogenannten „schwarzen Kaffee" zu untersuchen, so muss das braune Infusum vorher schicklich entfärbt werden, ehe die Reagentien angewendet werden können. — Dieses geschieht aber leicht und völlig durch Zusatz von etwas Milch zu dem braunen Infusum, Versetzen mit etwas concentrirtem Essig und Erwärmen, wodurch die über dem käseartigen Niederschlage stehende Flüssigkeit klar und nun zu den Reactionsversuchen geschickt wird. — Dieses einfache Verfahren ist *bei weitem* den in solchen Fällen gewöhnlich angewendeten, die Flüssigkeit durch Chlor oder Kochen mit Salpetersäure zu entfärben, vorzuziehen. — Allein es genügt nicht blos, die über dem käseartigen Niederschlage stehende Flüssigkeit zu untersuchen, es muss auch der käseartige Niederschlag auf Metallgehalt untersucht werden. — Dieses geschieht aber leicht und sicher, wenn der mit destillirtem Wasser völlig ausgesüsste Niederschlag mit reiner Salzsäure von 1,21 spec. Gewicht digerirt wird, wobei gewöhnlich die Auflösung sich bläulich violett färbt; — wird diese Auflösung alsdann mit destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt und mit den gewöhnlichen Reagentien auf Metalle untersucht, so finden diese sich dann leicht und ohne besonderen Anstoss. Man vermeide bei allen diesen Untersuchungen die Einwirkungen der Salpetersäure oder des Königswassers, da bekannt ge-

nug ist, wie störend diese auf die ferneren Reactionen einwirken. Ich erinnere hierbei an den gelben Niederschlag, der in solchen mit Salpetersäure oder Königswasser gekochten Flüssigkeiten durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas entsteht und der leicht zu Irrthümern führen kann, da Cadmium, Arsenik, Zinnoxyd und Quecksilber in einer gewissen Beziehung ähnliche gelbe Niederschläge geben. Die Metallverbindungen, mit denen ich die Versuche angestellt habe, waren: salpetersaures Silber, schwefelsaures Zink, schwefelsaures Kupfer, essigsaures Blei, Brechweinstein, Zinnchlorür, arsenige Säure. — Verdünnte Lösungen dieser Präparate wurden zu Milch, Milch-Kaffee und Milch-Chocolade gesetzt, wodurch äusserlich keine Veränderung wahrnehmbar war. Mit concentrirtem Essig versetzt und erwärmt, wurden sie zersetzt in den käseartigen Niederschlag und in die über dem Präcipitate stehende klare Flüssigkeit. Nur beim Silber färbte sich die klare Flüssigkeit sehr bald rosenroth, später bräunlich-roth; eben so färbte sich der anfangs weisse Niederschlag beim Silber mehr und mehr braun, die Niederschläge der übrigen Metalle blieben weiss. — In der vom käseartigen Niederschlage abfiltrirten und mit destillirtem Wasser verdünnten Flüssigkeit fand sich leicht durch die gewöhnlichen Reagentien die Gegenwart der respectiven Metalle; — Silber natürlich ausgenommen, welches als völlig unlösliches weisses Chlorsilber zurückbleibt und leicht an seiner Auflöslichkeit in Aetzammoniak etc. als solches erkannt werden kann, da es nur mit dem schwer löslichen Chlorblei verwechselt werden könnte; da hingegen die käseartigen Niederschläge, die durch Kupfervitriol, Brechweinstein, Zinkvitriol, Zinnsalz und arsenige Säure entstanden sind, bei Behandlung mit Salzsäure sich zum grössten Theile auflösen und leicht durch ihre Reactionen erkannt werden können. — Ueberhaupt fand ich in allen Fällen, das Verhalten der arsenigen Säure ausgenommen, sowohl in der über dem käseartigen Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit Metallgehalt, so wie auch in dem Niederschlage, woraus hervorgeht, dass bei solchen Untersuchungen Präcipitat sowohl als auch die über ihm stehende Flüssigkeit genau zu untersuchen sind. Was das Verhalten der arsenigen Säure anlangt, so fand ich ihr Vorhandensein durch die gewöhnlichen Reagentien deutlich; in der vom Käse abfiltrirten Flüssigkeit aber in dem

mit destillirtem Wasser völlig ausgesüssten Käse fand ich sie nicht; war sie also wirklich zu Anfange in dem Niederschlage gewesen, so war sie durch das Aussüssen entfernt worden, und sie würde sich demnach zu Käsestoff ähnlich verhalten wie die anderen Säuren, die zwar mit ihm unlösliche Verbindungen bilden, aus denen aber durch anhaltendes Aussüssen die Säure sich wieder entfernen lässt.

Die angegebene Methode der Auffindung von Metallverbindungen in den oben genannten Flüssigkeiten ist demnach *leicht* und *sicher* ausführbar und bei weitem der Methode durch Verkohlung, Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser vorzuziehen, da ja alles darauf ankommt, so wenig als möglich zerstörend auf die organischen Substanzen zu wirken, damit hierdurch nicht bei den gewöhnlichen Reactionserscheinungen Veränderungen eintreten, die leicht zu Irrthümern führen können.

XXXVI.

Ueber das Antimonoxyd.

Von

JULIUS BOURSON.

(Ann. de Chim. et de Phys. Januar 1839. p. 109.)

Berzelius schreibt in seinem *Lehrb., deutsche Ausgabe, Th. III, S. 133*, zur Bereitung des Antimonoxydes vor, das Metall mit Salpetersäure zu behandeln und nachher das basische Salz, welches dadurch entsteht, mehrere Male mit Wasser zu digeriren, bis das Wasser das Lakmuspapier nicht mehr röthet.

Das Oxyd, setzt Berzelius hinzu, zeigt sich alsdann in Gestalt eines weissen Pulvers, welches ein etwas unreines Aussehen hat.

Die Charaktere, durch welche es sich von den beiden anderen Sauerstoffverbindungen des Antimons unterscheidet, bestehen bekanntlich darin, dass es in der Rothglühhitze schmilzt und sich nachher verflüchtigt.

Da ich schon Gelegenheit hatte, zu bemerken, dass das nach diesem Verfahren bereitete Oxyd keinen dieser Charaktere besass, so bereitete ich eine bestimmte Menge mit grösserer Genauigkeit, indem ich Antimon anwandte, das durch Reduc-

tion des Chlorantimons vermittelst einer Zinkplatte erhalten worden war.

Ich behandelte eine Portion dieses Metalles mit verdünnter und eine andere mit concentrirter Salpetersäure, indem ich beide einige Zeit digerirte und übrigens das Verfahren Berzelius's befolgte.

Die beiden Producte, im Wasserbade getrocknet, wurden mit Oxyd verglichen, das ich durch Zersetzung von Antimonchlorür und Waschen des Niederschlages mit kohlensaurem Kali erhalten hatte. Das letztere, auf einem Ziegelsteine an der Flamme des Löthrohres erhitzt, kam schnell in Fluss und verflüchtigte sich sogleich, während die beiden anderen weder schmolzen noch sich verflüchtigten, und als beide der Wirkung der Wärme in einer porcellanenen Retorte unterworfen wurden, gaben beide eine grosse Menge Sauerstoff ohne die geringste Spur von Dämpfen salpetriger Säure.

Wurden sie blos einer Hitze ausgesetzt, welche geringer ist als die, durch welche sie zersetzt werden können, so verloren sie Wasser, und ich erhielt ein Product von schöner citronengelber Farbe.

Diese Charaktere beweisen offenbar, dass das von Berzelius angegebene Verfahren statt Antimonoxyd vielmehr Antimonsäure giebt, und ich muss noch beifügen, dass die Anwendung von fein zertheiltem Antimon, dessen ich mich bediente und das übrigens mit der grössten Leichtigkeit erhalten werden kann, ein vortreffliches Verfahren zur Bereitung dieser Säure ist.

Es lässt sich vermuthen, dass Berzelius Antimon anwandte, welches nicht fein genug gepulvert war, dass das Innere des Metalles von der Salpetersäure nicht angegriffen wurde und dass das Product nur ein Gemenge von metallischem Antimon und Antimonsäure war. Die weiter oben dem Oxyde beigelegte schmuzig-weisse Farbe unterstützt meine Vermuthung, und folgender Versuch bestätigt dieselbe.

Ich machte ein Gemenge von gepulvertem Antimon und Oxyd, das ich aus dem reducirten Metalle erhalten hatte, und erhitzte es vor dem Löthrohre. Es wurde alsdann ein beginnendes Schmelzen bemerkt, welches nur von der Anwesenheit des Metalles herrührte, welches sich durch den Zutritt der

Luft oxydirte und sich nachher verflüchtigte. Jedoch behandelte ich auch gepulvertes Antimon in der Kälte mit Salpetersäure, und das Product verhielt sich nach dem Waschen und Trocknen genau wie die, welche aus dem reducirten Metalle bereitet waren. Nur gab es, als es der Wärme ausgesetzt wurde, eine geringe Menge von Dämpfen salpetriger Säure; es zeigte aber keine Spur weder von Schmelzung noch von Verflüchtigung.

XXXVII.
Literarische Nachweisungen.

Dingler's polytechn. Journ. 1. u. 2. Aprilheft.

1) Ueber die Verbesserung der Weine durch Zusatz von Stärkezucker. (Uebersetzung.)

Daguerre's Verfahren, Papier so zuzubereiten, dass es für die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich wird. (Uebers.)

2) Beschreibung eines Apparates, um das kohlensaure Gas in flüssigen und festen Zustand zu versetzen. Von Mitchell. (Uebersetzung.)

Ueber Selligue's Leuchtgasbereitung.

Dasselbe. 1. u. 2. Maiheft.

1) Schreiben Talbot's über die Fixirung der photogenischen Bilder etc. (Uebers.)

2) Untersuchung verschiedener zuckerhaltiger Substanzen, besonders verschiedener Runkelrübensorten. Vom Prof. Zenneck.

Arch. d. Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. April.

Beiträge zur Kenntniss der thierischen Flüssigkeiten. Von Dr. F. Simon.

Ueber das Blut und den Urin eines an Diabetes mellitus Leidenden. Von J. B. Müller.

Ueber den Harn des Elephanten. Von R. Brandes.

Ueber eine neue organische Base aus den Blättern der Tollkirsche (Atropa Belladonna). Von Lübekind.

Ueber Daturin und Stramonin. Von H. Tromsdorf.

Repert. f. d. Pharm. Von Buchner. Bd. XVI, Heft 2.

Ueber Antimon. diaphoreticum. Von Buchner, sen.

Ueber Malerei und Farben der Alten. Von Landerer.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor. Von Buchner, jun.

XXXVIII.

Ueber das Salicin und die daraus entstehenden Producte.

Von

R. PIRIA.

(*Annales de Chim. et de Phys. November 1838. p. 281.*)

Wenig Substanzen haben die Aufmerksamkeit der Chemiker in so geringem Maasse auf sich gezogen als das Salicin. Seit seiner Entdeckung durch Leroux haben uns Pelouze und J. Gay-Lussac die Resultate einer Elementaranalyse dieser Substanz mitgetheilt, und fast zu gleicher Zeit machte Braconnot einige seiner Eigenschaften bekannt. Es ist mir nicht bekannt, dass diese Substanz der Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen sei.

Die Schwierigkeit, mit der das Salicin mit andern Körpern in Verbindung tritt, ist wahrscheinlich die Ursache gewesen, dass diese Substanz bis zu der Zeit, wo ich diese Arbeit unternahm, unbeachtet geblieben ist. Wirklich gab auch ein Körper, dessen Atomgewicht man nicht vermittelst gehörig bestimmter Verbindungen festsetzen kann, sehr wenig Hoffnung, dass seine Untersuchung wichtige Resultate herbeiführen werde.

Ich bin so glücklich gewesen, gleich im Anfange die Verbindung des Salicins mit dem Bleioxyde zu bewirken. Die Analyse dieser Verbindung gestattete mir, die Formel für das Salicin festzustellen, sowohl im freien als im verbundenen Zustande. Dieser erste Schritt trieb mich an, meine Untersuchungen auf dem gewonnenen Grund und Boden, den ich anfangs für ziemlich unfruchtbar hielt, fortzusetzen, bald aber erkannte ich, wie äusserst fruchtbar an neuen und interessanten Resultaten er sei. Ich schmeichle mir nicht, dass diese Arbeit zu einer vollständigen Untersuchung des Salicins hinreichend sei; ich bin im Gegentheil überzeugt, dass dieser Gegenstand noch lange nicht erschöpft ist. Da das langwierige und kostspielige Verfahren, dessen ich mich zur Bereitung des Salicyl-Hydrürs bedienen musste, vermittelst dessen man die interessantesten Zusammensetzungen erhält, welche diese Arbeit zum Gegenstande hat, mich hinderte, grosse Mengen von Producten zu bereiten,

Luft oxydirte und sich nachher verflüchtigte. Jedoch behandelte ich auch gepulvertes Antimon in der Kälte mit Salpetersäure, und das Product verhielt sich nach dem Waschen und Trocknen genau wie die, welche aus dem reducirten Metalle bereitet waren. Nur gab es, als es der Wärme ausgesetzt wurde, eine geringe Menge von Dämpfen salpetriger Säure; es zeigte aber keine Spur weder von Schmelzung noch von Verflüchtigung.

XXXVII.
Literarische Nachweisungen.

Dingler's polytechn. Journ. 1. u. 2. Aprilheft.

1) Ueber die Verbesserung der Weine durch Zusatz von Stärkezucker. (Uebersetzung.)

Daguerre's Verfahren, Papier so zuzubereiten, dass es für die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich wird. (Uebers.)

2) Beschreibung eines Apparates, um das kohlensaure Gas in flüssigen und festen Zustand zu versetzen. Von Mitchell. (Uebersetzung.)

Ueber Selligue's Leuchtgasbereitung.

Dasselbe. 1. u. 2. Maiheft.

1) Schreiben Talbot's über die Fixirung der photogenischen Bilder etc. (Uebers.)

2) Untersuchung verschiedener zuckerhaltiger Substanzen, besonders verschiedener Runkelrübensorten. Vom Prof. Zenneck.

Arch. d. Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. April.

Beiträge zur Kenntniss der thierischen Flüssigkeiten. Von Dr. F. Simon.

Ueber das Blut und den Urin eines an Diabetes mellitus Leidenden. Von J. B. Müller.

Ueber den Harn des Elephanten. Von R. Brandes.

Ueber eine neue organische Base aus den Blättern der Tollkirsche (Atropa Belladonna). Von Lübekind.

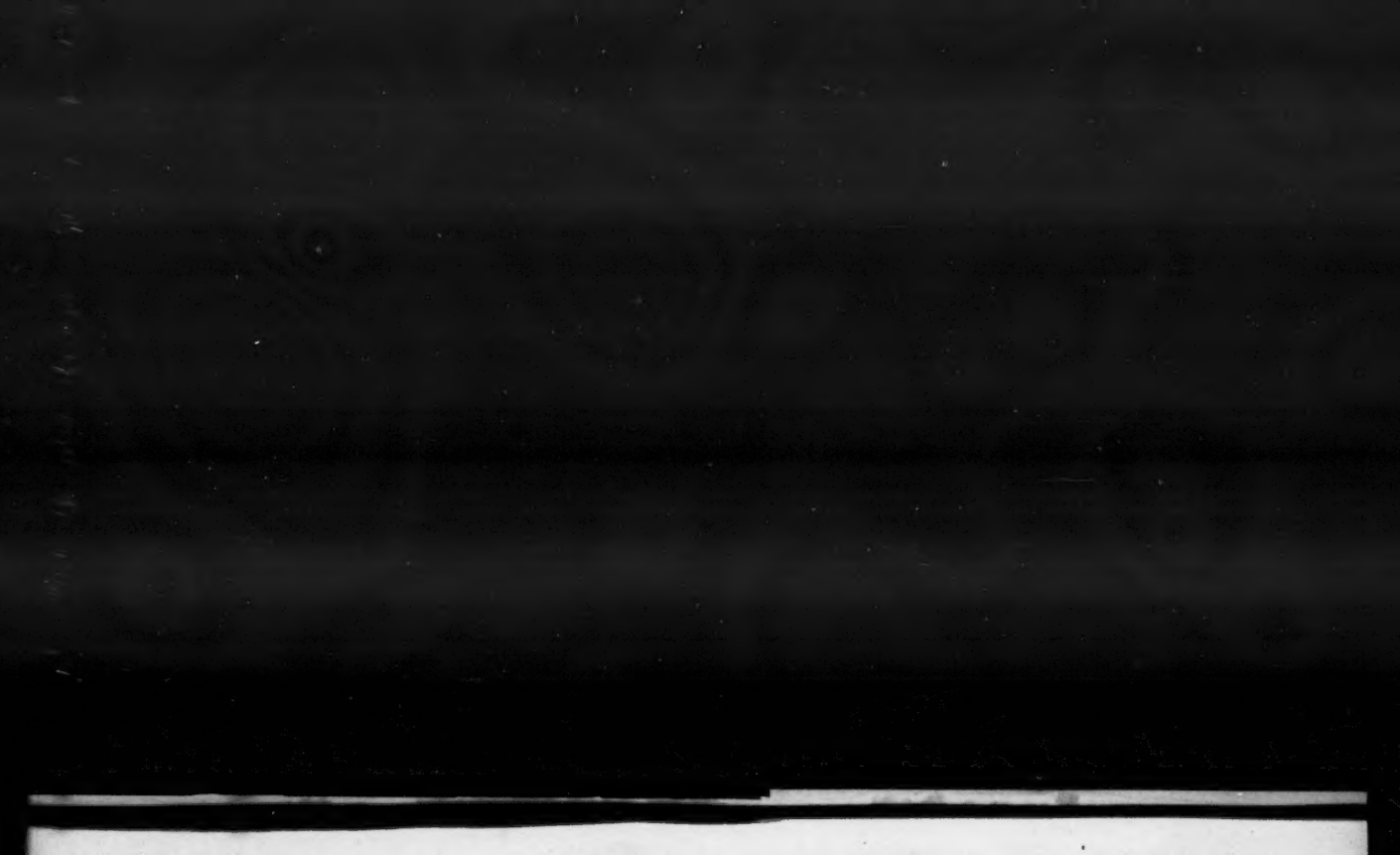
Ueber Daturin und Stramonin. Von H. Tromsdorf.

Repert. f. d. Pharm. Von Buchner. Bd. XVI, Heft 2.

Ueber Antimon. diaphoreticum. Von Buchner, sen.

Ueber Malerei und Farben der Alten. Von Landerer.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor. Von Buchner, jun.



XXXVIII.

Ueber das Salicin und die daraus entstehenden Producte.

Von

R. PIRIA.

(*Annales de Chim. et de Phys. November 1838. p. 281.*)

Wenig Substanzen haben die Aufmerksamkeit der Chemiker in so geringem Maasse auf sich gezogen als das Salicin. Seit seiner Entdeckung durch Leroux haben uns Pelouze und J. Gay-Lussac die Resultate einer Elementaranalyse dieser Substanz mitgetheilt, und fast zu gleicher Zeit machte Braconnot einige seiner Eigenschaften bekannt. Es ist mir nicht bekannt, dass diese Substanz der Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen sei.

Die Schwierigkeit, mit der das Salicin mit andern Körpern in Verbindung tritt, ist wahrscheinlich die Ursache gewesen, dass diese Substanz bis zu der Zeit, wo ich diese Arbeit unternahm, unbeachtet geblieben ist. Wirklich gab auch ein Körper, dessen Atomgewicht man nicht vermittelst gehörig bestimmter Verbindungen festsetzen kann, sehr wenig Hoffnung, dass seine Untersuchung wichtige Resultate herbeiführen werde.

Ich bin so glücklich gewesen, gleich im Anfange die Verbindung des Salicins mit dem Bleioxyde zu bewirken. Die Analyse dieser Verbindung gestattete mir, die Formel für das Salicin festzustellen, sowohl im freien als im verbundenen Zustande. Dieser erste Schritt trieb mich an, meine Untersuchungen auf dem gewonnenen Grund und Boden, den ich anfangs für ziemlich unfruchtbar hielt, fortzusetzen, bald aber erkannte ich, wie äusserst fruchtbar an neuen und interessanten Resultaten er sei. Ich schmeichle mir nicht, dass diese Arbeit zu einer vollständigen Untersuchung des Salicins hinreichend sei; ich bin im Gegentheil überzeugt, dass dieser Gegenstand noch lange nicht erschöpft ist. Da das langwierige und kostspielige Verfahren, dessen ich mich zur Bereitung des Salicyl-Hydrürs bedienen musste, vermittelst dessen man die interessantesten Zusammensetzungen erhält, welche diese Arbeit zum Gegenstande hat, mich hinderte, grosse Mengen von Producten zu bereiten,

so konnte ich nicht jede derselben so genau, als ich wohl nach der Wichtigkeit des Gegenstandes gewünscht hätte, untersuchen. Ich hoffe aber darauf zurückzukommen und einige Lücken ausfüllen zu können, die ich genöthigt bin in der gegenwärtigen Abhandlung zu lassen.

Ich kann hier nicht umhin, bei dieser Gelegenheit Herrn Dumas meine Erkenntlichkeit zu bezeigen, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe.

Salicin im freien Zustande.

Diese Substanz ist weiss, krystallisirt in Flittern, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, über 100° schmelzbar. Sie enthält keinen Stickstoff und verliert durch die Wirkung einer Temperatur von 200° kein Wasser. Schwefelsäure theilt ihm eine schöne starke rothe Farbe mit. Die Wirkung verdünnter Säuren, oxydirender Körper, des Chlors u. s. w. auf dasselbe wird umständlich in einem spätern Theile dieser Abhandlung angegeben werden.

Die Elementarzusammensetzung des Salicins ist von Pelouze und J. Gay-Lussac bestimmt worden. Diesen Chemikern zufolge besteht es aus

Kohlenstoff	55,49
Wasserstoff	6,38
Sauerstoff	38,13
	100,00.

Die von mir angestellten Analysen stimmen mit dieser so gut als man nur wünschen kann überein. Ich gebe hier die Resultate in Zahlen:

	I.	II.	III.
Angewandtes Salicin	0,406	0,371	0,276
Wasser	0,223	0,214	0,160
Kohlensäure	0,817	0,738	0,554.

Nach diesen Angaben enthalten 100 Theile Salicin:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,68	55,04	55,54
Wasserstoff	6,36	6,39	6,43
Sauerstoff	37,96	38,57	38,03
	100,00	100,00	100,00.

Nachdem dieser Punct festgestellt ist, gehe ich sogleich

zu der Beschreibung der Producte über, die aus der Wirkung der verschiedenen Körper auf Salicin entstehen. In die erste Classe will ich die Körper setzen, welche allemal erzeugt werden, wenn man das Salicin dem Einflusse eines oxydirenden Körpers unter eigenthümlichen Bedingungen unterwirft, da ihre Geschichte von der des Salicins ganz unabhängig ist.

Am Ende der Abhandlung will ich über einige Versuche sprechen, durch die ich dahin gelangt zu sein glaube, die Formel des Salicins und sein Atomgewicht zu bestimmen.

Wirkung oxydirender Körper.

Die Wirkung einiger oxydirender Körper auf das Salicin ist ohne Widerrede eine der merkwürdigsten, die uns die Chemie darbietet. Die Untersuchung der Producte dieser Reaction hat mich auf ganz unerwartete Resultate geführt.

Es war nach den Versuchen, welche Döbereiner über die Erzeugung der Ameisensäure angestellt hat, bekannt, dass das Salicin so wie die meisten bekannten organischen Substanzen Ameisensäure und Kohlensäure giebt, wenn man es mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Auch ich habe dasselbe Resultat erhalten. Da ich mich aber eines Gemenges von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure als Oxydationsmittel bediente, so erzeugte sich, ausser der Kohlensäure und Ameisensäure, die man wie im vorhergehenden Falle erhält, eine andere sehr merkwürdige Substanz, die eine sehr grosse Aehnlichkeit mit den ätherischen Oelen hat. Ich nenne diesen Körper *Salicylhydrür*, um an die innige Analogie zu erinnern, welche zwischen ihm und dem Bittermandelöl besteht, das nach den schönen Untersuchungen Liebig's und Wöhler's die meisten Chemiker als Hydrür eines zusammengesetzten Radicales betrachten. Wir werden sogleich sehen, dass das Salicylhydrür sich gegen die meisten Körper ganz auf dieselbe Weise verhält, und ich bin dadurch darauf geleitet worden, seine Zusammensetzung auf eine analoge Weise zu betrachten.

Salicyl.

Mit diesem Namen bezeichne ich einen Körper, der bisher im freien Zustande unbekannt war und der in seinen

Verbindungen mit den verschiedenen Körpern die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Wie das Benzoyl bildet er gehörig bestimmte Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und ausserdem mit den Metallen.

Das Salicyl hat zur Formel C_{28} H_{10} O_4 und seine Verbindungen werden alle durch ein Aequivalent Salicyl, verbunden mit einem Aequivalent eines andern Körpers, dargestellt.

Da das Benzoyl aus C_{28} H_{10} O_2 besteht, so sieht man, dass diese beiden andern Körper sich nur durch den Sauerstoff von einander unterscheiden. Man könnte das Salicyl als ein Benzoyl-Bioxyd oder auch diese beiden Radicale als zwei verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffes betrachten, der die Formel C_{28} H_{10} haben würde.

Bekanntlich hat Dumas vor einigen Jahren eine Hypothese aufgestellt, nach der das Benzoyl und die wasserfreie Benzoësäure als zwei Oxyde dieses hypothetischen Kohlenwasserstoffes betrachtet wurden, den er Benzogēn nannte. Das Salicyl und die Salicylsäure würden zwei andre Oxyde des Benzogens sein. Das Benzogen bildet also zufolge dieser Hypothese vier verschiedene Verbindungen mit dem Sauerstoff, und in dieser Beziehung lässt es sich mit den bekanntesten einfachen Körpern vergleichen. Folgendes würde die Reihe dieser Oxydationsstufen sein:

C_{28} H_{10} + O_2 Benzoyl.
C_{28} H_{10} + O_3 wasserfreie Benzoësäure.
C_{28} H_{10} + O_4 Salicyl.
C_{28} H_{10} + O_5 wasserfreie Salicylsäure.

Salicylhydrür.

Das rohe Salicylhydrür zeigt sich in Gestalt eines mehr oder weniger tief roth gefärbten Oeles. Sein aromatischer und angenehmer Geruch gleicht etwas dem Bittermandelöle. Durch blosse Destillation kann ihm seine Farbe entzogen werden. Das destillirte Oel ist ganz farblos; wenn man es aber dem Zutritte der Luft aussetzt oder in nicht gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt, so wird es wieder roth. Uebrigens werden ausser der Farbe die andern Eigenschaften des Oeles durch den Zutritt der Luft nicht verändert. Sein Geschmack ist brennend und aromatisch wie der der ätherischen Oele.

Wasser löst davon eine ziemlich beträchtliche Menge auf, und die wässerige Auflösung besitzt den Geruch und Geschmack des Oeles selbst. Sie ist ohne Wirkung auf das Lakmuspapier; mit Eisenoxydsalzen zusammengebracht, erzeugt sie in denselben eine starke, violette Farbe, erleidet, wenn sie gegen den Zutritt der Luft gesichert ist, keine Veränderung, aber durch die Wirkung der Luft oder einer Säure geht sie in ein schmuziges Gelb über. Die Eisenoxydulsalze so wie alle andern Metallsalze haben keine Wirkung auf eine wässerige Auflösung des Salicylhydrüres.

Alkohol und Aether lösen das Salicylhydrür in allen Verhältnissen auf. Durch Wasser wird es gefällt. Seine Dichtigkeit beträgt bei einer Temperatur von 13,5° 1,1731. Es kocht bei 196,5° C. bei einem Luftdrucke von 0,760 M.

Das Salicylhydrür zersetzt die kohlensauren Alkalien, selbst in der Kälte. Bei einer schwachen Wärme ist die Zersetzung sehr deutlich. Das Hydrür löst sich bald auf und es entwickelt sich die Kohlensäure.

Die ätzenden Alkalien, mit Salicylhydrür zusammengebracht, verbinden sich mit ihm. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwickelung, und die dadurch entstehende Zusammensetzung scheidet sich von der alkalischen Flüssigkeit ab, wenn letztere hinreichend concentrirt war.

Chlor und Brom äussern auf das Salicylhydrür eine sehr kräftige Reaction, die mit grosser Temperaturerhöhung und Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure verbunden ist. Die Substanz wird ganz in Salicylchlorür oder Salicylbromür umgewandelt.

Jod löst sich in Salicylhydrür reichlich auf, ohne auf dasselbe weder in der Kälte noch in der Wärme zu wirken.

Concentrirte Salpetersäure greift es stark an und wandelt es zuerst in einen gelben stickstoffhaltigen Körper, das *Nitrosalicid*, um, nachher in eine Säure, welche die Zusammensetzung und hauptsächlichsten Charaktere der Kohlenstickstoffsäure besetzt. Diese beiden Producte werden besonders beschrieben.

Das Verfahren, welches ich für das vortheilhafteste erkannte, um Salicylhydrür zu erhalten, ist folgendes. Man löst in einer angemessenen Wassermenge 4 Theile doppelt-chromsau-

res Kali auf und setzt 3 Theile gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure hinzu. Andrerseits bringt man das Salicin mit dem sechsfachen Gewicht Wasser in eine tubulirte Retorte, die mit einem ganz mit kaltem Wasser umgebenen Recipienten versehen ist, und erwärmt. Wenn das ganze Salicin aufgelöst ist und die Auflösung ihren Siedpunct fast erreicht hat, so giesst man durch den Tubulus der Retorte in kleinen Portionen die Auflösung des doppelt-chromsauren Kali's und der Schwefelsäure hinein. Bei jedem Zusetzen zeigt sich eine starke Reaction; das Gemenge färbt sich wegen Erzeugung von schwefelsaurem Chrom grün; zugleich destillirt ein milchiges Wasser über, in dem das Hydrür sich in Suspension befindet. Wenn man es ruhig stehen lässt, setzt sich das Salicylhydrür am Boden des Recipienten ab, von wo es durch eine Pipette gesammelt werden kann.

Ehe ich mich hinsichtlich der Zusammensetzung des Salicylhydrüres und der aus ihm entstehenden Körper in die Details einlasse, will ich noch einen Augenblick bei den mit seiner Erzeugung verbundenen Umständen verweilen.

Man muss sich wirklich über die sonderbare Verschiedenheit wundern, die man zwischen den Producten bemerkt, welche das Salicin unter dem Einflusse der verschiedenen oxydirenden Körper darbietet. So giebt es bei seiner Behandlung mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd nur Kohlensäure und Ameisensäure. Eben so verhält es sich mit einem Gemenge von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, während, wenn man statt der Metallsuperoxyde doppelt-chromsaures Kali anwendet, die Producte der Reaction ganz andre sind.

Eine aufmerksame Betrachtung der Umstände, unter denen sich das Salicin in beiden Fällen befindet, führt natürlich auf die Frage, ob die Gegenwart oder Abwesenheit freier Säure die Ursache sein könnte, welche die Natur der daraus entstehenden Producte modificirt. In der That, wenn man Salicin mit einer Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich, in dem Maasse als das doppelt-chromsaure Kali angegriffen wird, Kali und Chromoxyd, die bei den angegebenen Verhältnissen sich in hinreichender Menge vorfinden, um die Schwefelsäure zu neutralisiren, und selbst darüber. Es entsteht folglich schwefelsaures Kali und schwe-

felsaures Chromoxyd daraus, welche auf die organische Substanz keine Wirkung äussern können, und der Sauerstoff im Entstehungsmomente kann als das einzige Element betrachtet werden, welches bei der Reaction thätig ist. In dem Falle dagegen, wo sich das Salicin unter dem Einflusse der Metallsuperoxyde und der Schwefelsäure oxydirt, kann natürlich die Reaction wegen Unauflöslichkeit des angewandten Superoxydes, nicht plötzlich sein, und das Salicin findet sich während der ganzen Dauer der Reaction der gleichzeitigen Wirkung des Sauerstoffes im Entstehungsmomente und der freien Säure ausgesetzt, die, wie ich Veranlassung finden werde zu beweisen, es in *Saliretin* und Zucker umwandelt. Diese Producte der Zersetzung des Salicins geben, indem sie sich gleichfalls oxydiren, Kohlensäure und Ameisensäure. So kann man sich diese Verschiedenheit der Wirkung erklären, indem man annimmt, dass im ersteren Falle das Salicin es ist, welches sich oxydirt, und im andern der Sauerstoff auf das Saliretin und den Zucker wirkt.

Ich stützte mich bei Ableitung dieses Schlusses auf folgende Versuche 1) auf die Wirkung, welche die freien Säuren auf das Salicin äussern; 2) habe ich mich überzeugt, dass das Saliretin nicht die geringste Spur Salicylhydür erzeugt, wenn man es mit einer Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt; 3) wenn man ein Gemenge von Salicin, doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, als wollte man das Hydrür bereiten, indem man sich der Vorsichtsmaassregel bedient, mehr Säure zuzusetzen, als erforderlich ist, um mit den Producten der Zersetzung des doppelt-chromsauren Kali's neutrale Zusammensetzungen zu bilden, so erhält man kaum einige Spuren von Salicylhydrür und zuweilen nicht einmal diese. Zugleich sieht man das entstandene Saliretin auf der Flüssigkeit schwimmen. Von dieser Zeit an ist es unmöglich die geringste Menge Product zu erhalten.

Das Salicylhydrür hat, wie sein Name anzeigt, eine solche Zusammensetzung, dass man es als eine Verbindung von Salicyl mit einem Aequivalent Wasserstoff betrachten kann. Da die Zusammensetzung dieses $C_{28}\ H_{10}\ O_4$ ist, so wird die des Hydrüres $C_{28}\ H_{12}\ O_4$ sein. Ich habe vier Analysen mit vollkommen wasserfreien Producten durch Verbrennen mit Kupfer-

oxyd angestellt. Um das Hydrür in diesem Zustande zu erhalten, rectificirte ich es anfangs vierundzwanzig Stunden über geschmolzenem Chlorcalcium. Das abgegossene Oel wurde destillirt, und als ungefähr die Hälfte des Productes übergegangen war, wurde die andre Hälfte besonders gesammelt. Mit dieser letztern stellte ich folgende Analysen an:

	I.	II.	III.	IV.
Salicylhydrür	0,445	0,474	0,409	0,361
Wasser	0,195	0,209	0,180	0,165
Kohlensäure	1,177	1,185	—	0,906.

Diese Zahlen geben in hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	69,45	69,11	—	69,44
Wasserstoff	4,86	4,89	4,88	5,07
Sauerstoff	25,69	26,00	—	25,49
	100,00	100,00	—	100,00.

Die Berechnung würde geben:

C_{28} *)	1070,16	69,26
H_{12}	74,88	4,84
O_4	400,00	25,90.
	1545,04	700,00.

Das Salicylhydrür ist demnach mit der wasserhaltigen Benzoësäure isomerisch.

Um zu wissen, ob diese beiden Körper als Dampf eine verschiedene Dichtigkeit zeigen würden, suchte ich die Dichtigkeit des Dampfes nach dem Verfahren Dumas's auf. Folgendes sind die Resultate dieses Versuches:

Gewichts-Ueberschuss des mit Dampf erfüllten Ballons über den mit Luft angefüllten	0,421 Gr.
Volumen des Ballons in Cubikcentimetern	233
Temperatur des Dampfes am Quecksilberthermometer,	230° C
entsprechend des Lufthermometers	225°
Temperatur der Luft	13°
Luftdruck	0,764 M.
Mit dem Dampfe zurückgebliebene Luft	0,0
Dichtigkeit des Dampfes	4,276

*) Der Vf. nimmt das Kohlenstoffatom mit Dumas nur halb so gross als Berzelius an. D. Red.

Die Dichtigkeit, welche Dumas und Mitscherlich, jeder für sich, für den Dampf der wasserhaltigen Benzoësäure gefunden haben, ist genau dieselbe wie die von mir für das Salicylhydrür gefundene. Jedes Volumen Dampf dieses letzteren Körpers enthält:

7 Vol.	Kohlenstoff	= 2,9512
3 —	Wasserstoff	= 0,2064
1 —	Sauerstoff	= 1,1026
1 Vol.	Salicylhydrür	= 4,2602

wie die krystallisirte Benzoësäure.

Die Chemie bietet wenig Fälle einer so vollkommenen Isomerie dar, wo zwei ganz verschiedene Stoffe zugleich dieselbe Elementarzusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und als Dampf dieselbe Verdichtung ihrer Elemente zeigen. Wir werden gleich auch sehen, dass die Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Salicylhydrüres mit den Basen entstehen, dieselbe Zusammensetzung haben wie die für wasserfrei gehaltenen entsprechenden benzoësauren Salze.

Bekanntlich wird nach einer der von den Chemikern allgemein angenommenen Theorien die Benzoësäure als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals des Benzoyls betrachtet. Diese Art, die Molecülaranordnung ihrer Elemente zu betrachten, stimmt ausserordentlich gut mit ihren ganzen Reactionen überein und erklärt die merkwürdige Stabilität, welche dieser Körper unter dem Einflusse der kräftigsten Agentien besitzt. Das Salicylhydrür dagegen erleidet durch eine grosse Anzahl von Körpern bedeutende Veränderungen, wodurch neue Zusammensetzungen entstehen, aber von einer sehr bestimmten Constitution, welche durch einfache Verwandtschaften mit der des Salicylhydrüres verbunden sind.

Letzteres tritt mit andern Körpern nicht in directe Verbindung. Chlor, Brom, Metalloxyde entziehen, wenn sie auf dasselbe wirken, ein Aequivalent Wasserstoff, und ein Aquivalent Chlor, Brom oder Metall tritt an seine Stelle und verbindet sich mit den andern Elementen des Hydrürs. In dem Salicylhydrür befindet sich daher ein Aequivalent Wasserstoff, welches durch ein Aequivalent eines andern Körpers ersetzt werden kann, so wie ein andrer Theil, welcher unveränderlich bleibt und in eine Menge von Verbindungen eingeht. Den letztern habe ich

als ein dem Benzoyl oder vielmehr Cyan analoges zusammengesetztes Radical betrachtet und habe ihn, um an seinen Ursprung zu erinnern, Salicyl genannt.

Das Salicylhydrür würde eine Verbindung des Salicyls mit 1 Aeq. Wasserstoff sein und zur Formel $C_{28} H_{10} O_4 + H_2$ haben. Dieser Körper ist eine wirkliche Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical wie die Cyanwasserstoffsäure. Die Metalloxyde wirken auf dasselbe ganz auf dieselbe Weise. 1 Aeq. Wasserstoff des Hydrürs entzieht dem Oxyde den Sauerstoff und es entsteht daraus eine Verbindung des Salicyls mit dem Metalle. Jetzt begreift man, warum die zwischen der Benzoësäure und dem Salicylhydrür bestehende Isomerie sich auch auf ihre Salzverbindungen erstreckt, oder mit anderen Worten, warum die wasserfreien benzoësauren Salze mit den entsprechenden metallischen Salicylüren isomerisch sind, da $C_{28} H_{10} O_3 + MO = C_{28} H_{10} O_4 + M$.

Hieraus ergiebt sich, dass das Salicylhydrür sich zur wasserhaltigen Benzoësäure verhält wie die Oxalsäure $C_4 O_4 + H_2$, nach Dulong's Ansicht zu demselben Körper, der heut zu Tage als aus $C_4 O_3 + H_2 O$ bestehend betrachtet wird.

Metallische Salicylüre.

Kaliumsalicylür. Man kann sich diese Verbindung mit der grössten Leichtigkeit verschaffen. Es reicht hin, Salicylhydrür mit einer sehr concentrirten Auflösung von Kali von beinahe 45° B. zu mengen. Wenn man das Gemenge mit einem gläsernen Rührstabe umrührt, so gesteht das Oel zu einer gelben krystallinischen Masse, welche sich von der im Ueberschusse vorhandenen alkalischen Flüssigkeit abscheidet. Man presst es schnell zwischen doppeltem Löschpapier aus und löst es in einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols in der Wärme auf. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt das Salicylür in viereckigen Tafeln von grosser Regelmässigkeit.

Das Kaliumsalicylür besitzt eine schöne goldgelbe Farbe, fühlt sich fettig an, ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und zeigt eine alkalische Reaction. Wenn es sehr trocken ist, verändert es sich beim Luftzutritte nicht; aber im feuchten Zustande fängt es binnen einigen Minuten sich mit anfangs grünen und nachher schwarzen Flecken zu bedecken an. Diese

Veränderung theilt sich bald der ganzen Masse mit, welche endlich so schwarz wird wie Russ. Ich werde später Gelegenheit haben, auf die Natur dieser Veränderung zurückzukommen.

Kohlensäure verändert das Kaliumsalicylür weder im trocknen noch im feuchten Zustande. Aber die meisten anderen Säuren zersetzen es, indem sie das Salicylhydrür in Freiheit setzen. Seine wässerige Auflösung wird durch die Eisenoxydsalze dunkelviolett gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben. Durch die Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Mangan-, Barytsalze u. s. w. wird es gelb gefärbt.

Das Kaliumsalicylür enthält eine gewisse Menge Krystallwasser, das man ihm nicht zu entziehen vermag, ohne es zum Theil zu zersetzen. Das sich beim Erhitzen des Kaliumsalicylürs entwickelnde Wasser ist immer von etwas Salicylhydrür begleitet. Dieser Umstand hinderte mich, sein Krystallwasser mit Genauigkeit zu bestimmen.

Das Kaliumsalicylür im wasserfreien Zutande muss aus 1 Aeq. Salicyl und 1 Aeq. Metall bestehen. Wirklich giebt es durch doppelte Zersetzung unlösliche Salicylüre, welche diese Zusammensetzung haben, und die zurückbleibende Flüssigkeit ist gegen das Lakmuspapier vollkommen neutral.

Ammoniumsalicylür. Wenn man Salicylhydrür mit concentrirtem Ammoniak zusammenbringt, so gerinnt das Ganze zu einer schönen gelben krystallinischen, in Wasser nicht sehr löslichen Masse. Lässt man Ammoniakgas über das Hydrür streichen, so zeigen sich dieselben Erscheinungen. In diesem letzteren Falle zeigt sich das Ammoniumsalicylür in Gestalt gelber Nadeln. Diese Zusammensetzung, im luftleeren Raume und selbst der freien Luft ausgesetzt, wird mit der grössten Geschwindigkeit zerstört. Es entwickelt sich Ammoniak und das Oel wird in Freiheit gesetzt. Wegen dieses Umstandes habe ich seine Zusammensetzung nicht durch eine directe Analyse bestimmt. Man könnte sie aber nach dem Volumen Ammoniakgas, das von einem bekannten Gewichte Hydrür absorbirt wird, bestimmen.

Bariumsalicylür. Man kann dieses Salz durch doppelte Zersetzung bereiten, indem man eine Auflösung von Chlorbarium in eine concentrirte Auflösung von Kaliumsalicylür bringt. Das Bariumsalicylür wird als weisses krystallinisches Pulver von einer schönen gelben Farbe gefällt. Ein anderes Verfahren be-

steht darin, eine Barytauflösung mit Salicylhydrür in der Wärme zu sättigen. Das Bariumsalicylür krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln. Es ist im Wasser, besonders in der Kälte, wenig auflöslich.

I. 0,522 Bariumsalicylür gaben 0,292 schwefelsauren Baryt. Andererseits

0,650 desselben Körpers erzeugten beim Verbrennen 0,200 Wasser und 0,898 Kohlensäure.

Hiernach besteht das Salz aus:

		Theorie.	Analyse.
C_{28}	1070,16	40,93	41,15 *)
H_{14}	87,36	3,34	3,41
O_8	600,00	22,96	22,57
Ba	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00.

Nach dieser Zusammensetzung würde das Bariumsalicylür 2 At. Krystallwasser enthalten. Um mich davon auf eine directe Weise zu überzeugen, bestimmte ich den Verlust, welchen das Salz erleidet, indem man es in einem Strome trockner Luft vermittelst Liebig's Trockenapparat bis 160° erhitzt.

1,237 Bariumsalicylür, auf die eben erwähnte Weise getrocknet, verloren 0,110. Diess giebt auf 100 Th.:

			Theorie.	Analyse.
$C_{28}H_{10}O_4$ + Ba	=	2389,44	91,4	91,2
2Aq	=	224,96	8,6	8,8
		2614,40	100,0	100,0.

Kupfersalicylür. Das beste Verfahren, dasselbe zu erhalten, besteht darin, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Auflösung von Salicylhydrür im Ueberschusse zu schütteln. Sobald das Kupferoxydhydrat in die Auflösung kommt, ändert sich seine Farbe und sie wird schön grasgrün. Man bringt die Verbindung auf ein Filter, wäscht sie mit ein wenig Alkohol und trocknet sie im Wasserbade. In diesem Zustande zeigt sich das Kupfersalicylür in Gestalt eines sehr leichten grünen Pulvers von einem metallischen und schwach aromatischen Geschmacke, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Wenn

*) Die Menge des bei der Analyse gefundenen Kohlenstoffes ist nur 38,22; man muss aber zu dieser Menge diejenige zufügen, welche durch den Baryt als kohlensaures Gas zurückgehalten wird. Da die letztere 2,23 beträgt, so ist der ganze Kohlenstoff 41,15.

man es beim Zutritte der Luft auf einem Platinbleche erhitzt, so entwickeln sich reichliche weisse Dämpfe, wovon ein Theil, indem er sich an den kalten Theilen der Substanz verdichtet, ein krystallinisches Sublimat bildet, welches aus sehr kleinen Flittern, die einen irisirenden Widerschein besitzen, besteht.

Eine Portion gab:

I. Auf 0,326 Substanz 0,082 Kupferoxyd.

0,466 derselben Substanz erzeugten 0,164 Wasser und 0,939 Kohlensäure.

Folgendes sind die durch eine Analyse gefundenen Resultate einer zweiten Portion.

II. 0,310 Substanz liessen 0,079 Kupferoxyd zurück.

0,466 Substanz gaben 0,144 Wasser und 0,925 Kohlensäure.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

			Versuch.	
		Theorie.	I.	II.
C_{28}	1070,16	55,50	55,75	54,94
H_{10}	62,40	3,24	3,47	3,42
O_4	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00.

Salicylsäure oder Salicyloxyd.

Das einzige Verfahren, durch welches ich zu Bereitung dieses Körpers gelangte, besteht darin, dass Salicylhydrür mit einem Ueberschusse von Kali erhitzt wird. Das Gemenge nimmt anfangs eine braunrothe Farbe an; es kommt aber ein Zeitpunct, wo sich das Ganze fast gänzlich entfärbt. Zugleich entwickelt sich viel Wasserstoffgas, wie diess bei dem auf dieselbe Weise behandelten Benzoylhydrür geschieht. Sobald die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, entfernt man die Masse aus dem Feuer, löst sie in Wasser auf und giesst Chlorwasserstoffsäure darauf, bis davon ein geringer Ueberschuss in der Flüssigkeit vorhanden ist. Die Salicylsäure wird sogleich in krystallinischen Büscheln gefällt, welche ganz das Aussehen der Benzoësäure haben. Löst man sie im warmen Wasser auf, so erhält man sie vollkommen weiss und nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

Die Salicylsäure ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, weit löslicher ist sie in warmem, sehr löslich in Alkohol und

Aether. Sie ist flüchtig, ohne sich zu zersetzen, und man sublimirt sie mit der grössten Leichtigkeit. In diesem Zustande krystallisirt sie in langen Nadeln und hat viel Aehnlichkeit mit der sublimirten Benzoësäure.

Sie hat einen etwas süsslichen Geschmack, der die Kehle reizt, röthet stark das Lakmuspapier und zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure, mit Salicylsäure zusammengebracht, verändert sie nicht in der Kälte. In der Wärme schwärzt sich das Gemenge und es entwickelt sich schweflige Säure.

Concentrirte Salpetersäure verändert die Salicylsäure in der Kälte nicht; kaum aber erhitzt man das Gemenge, so zeigt sich eine sehr lebhafte Reaction, begleitet von einer Entwickelung starker Dämpfe. Die Flüssigkeit wird anfangs stark gelb gefärbt, in kurzer Zeit aber nimmt sie eine blassgelbe Farbe an. Bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, ist sie fast farblos. Lässt man sie ruhig stehen, so setzt sie kleine gelbe Krystalle von sehr bitterem Geschmack ab. Ihre wässerige Auflösung hatte einen weit stärkeren Farbenton als die feste Substanz. Dieses Product der Wirkung der Salpetersäure auf die Salicylsäure schien mir einerlei zu sein mit der Säure, die man erhält, wenn man das Salicylhydrür auf dieselbe Weise behandelt. Ich bin aber dessen nicht gewiss, da die kleine Menge Substanz, mit der ich arbeitete, mich hinderte, die Sache zu entscheiden.

Die Salicylsäure enthält 1 At. Wasser, das ihr durch ihre Verbindung mit Basen entzogen wird. Ihre Formel ist folglich $C_{28}H_{10}O_5 + H_2O$. Hier folgen übrigens die Resultate der Analyse dieses Körpers.

I. 0,307 krystallisirte Säure gaben 0,122 Wasser und 0,678 Kohlensäure.

II. 0,350 derselben erzeugten 0,140 Wasser und 0,775 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Th.:

			Versuch.	
		Theorie.	I.	II.
C_{28}	1070,16	61,32	61,10	61,27
H_{13}	74,88	4,29	4,41	4,43
O_6	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00.

Ich bereitete das salicylsaure Silberoxyd, indem ich Ammoniak mit Salicylsäure bei Siedhitze digeriren liess. Nachdem der ganze Ueberschuss von Ammoniak ausgetrieben worden war, wurde die Flüssigkeit durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das salicylsaure Silber fiel in Gestalt eines unlöslichen weissen Pulvers nieder. Es wurde zerrieben und im Wasserbade getrocknet. Folgendes sind die Resultate seiner Analyse:

0,420 Gr. salicylsaures Silberoxyd gaben 0,079 Wasser und 0,530 Kohlensäure.

0,307 desselben Salzes liessen 0,133 metallisches Silber zurück. Diese Zahlen leiten auf folgende Zusammensetzung:

		Theorie.	Analyse.
C_{28}	1070,16	34,70	34,91
H_{10}	62,40	2,02	2,09
O_5	500,00	16,22	16,43
AgO	1451,51	47,06	46,57
	3084,07	100,00	100,00.

Veränderung des feuchten Kaliumsalicylürs beim Zutritte der Luft und Melansäure.

Ich habe schon Veranlassung gehabt, zu erwähnen, dass wenn man etwas feuchtes Kaliumsalicylür dem Zutritte der Luft aussetzt, es sich schnell verändert, indem es sich mit anfangs grünen Flecken bedeckt, die endlich ganz schwarz werden. Nach Verlauf von 3 oder 4 Tagen ist die ganze Masse schwarz geworden. Stellt man den Versuch in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Eprouvette an, so sieht man das Quecksilber steigen, je nachdem die Reaction vorschreitet, und der Sauerstoff verschwindet endlich ganz, ohne dass sich ein anderes Gas bildet. In einem keinen Sauerstoff enthaltenden Gase findet diese Umwandlung nicht statt. Auch erfolgt sie gleichfalls nicht, wenn das Gas und die Substanz sehr trocken sind. Damit sich die Reaction zeige, muss die Masse von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Wasser benetzt werden.

Ist die Veränderung vollständig erfolgt, so zeigt die Substanz das Aussehen einer kohligen Masse. Wird sie mehrere Male mit Wasser behandelt, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches mit dem Russe Aehnlichkeit hat. Dieses Pulver ist geschmacklos, im Wasser unlöslich, sehr löslich in Al-

kohol, Aether und den Auflösungen der ätzenden Alkalien. Säuren, in eine alkalische Auflösung dieser Substanz gebracht, fällen daraus die schwarze Substanz mit ihren Eigenschaften. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure. Auf einem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie ohne Flamme und ohne einen Rückstand zu lassen. Ich nenne diese Substanz wegen ihrer Farbe *Melansäure*. Ich bereitete das melansaure Silberoxyd, indem ich Ammoniak über einem Ueberschusse von Melansäure digerirte und die ammoniakalische Auflösung durch vollkommen neutrales salpetersaures Silberoxyd fällte. Das melansaure Silberoxyd fällt in Gestalt eines schwarzen und schweren Niederschlages zu Boden. Ich analysirte vorzugsweise dieses Salz, um die Zusammensetzung der Melansäure zu bestimmen. Folgendes sind die von mir erhaltenen Resultate:

0,500 melansaures Silberoxyd gaben 0,088 Wasser und 0,500 Kohlensäure.

0,200 desselben Salzes liessen 0,096 metallisches Silber zurück. Die Zusammensetzung des melansauren Silberoxydes, nach diesen Zahlen berechnet, stimmt mit der Formel $C_{20} H_8 O_5 + AgO$ überein.

Wirklich erhält man:

C_{20}	764,40	27,63	27,67
H_8	49,92	1,71	1,95
O_5	500,00	18,18	18,82
AgO	1451,61	52,48	51,56
	2765,93	100,00	100,00.

Die freie Säure gab:

I. 0,350 Substanz, 0,127 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

II. 0,325 Substanz 0,674 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich für 100 Th.:

			Versuch.	
		Theorie.	I.	II.
C_{20}	764,40	58,16	57,08	57,00
H_8	49,92	3,80	4,01	—
O_5	500,00	38,04	38,91	—
	1314,32	100,00	100,00	—

Um zu erfahren, was aus den anderen Elementen des Kaliumsalicylürs geworden sei, untersuchte ich die wässerige

Auflösung, welche durch Behandlung der kohligen Masse vermittelst Wassers entstand.

Sie ist gegen Lakmuspapier vollkommen neutral. Beim Abdampfen liess sie einen fast ganz weissen zerfliessenden Salzrückstand, der beim Verbrennen auf einem Platinbleche kohlensaures Kali giebt. Diese Auflösung wird weder durch Kalksalze, noch durch Barytsalze, noch durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul bewirken damit einen weissen flockigen Niederschlag. Aus diesen Versuchen würde hervorgehen, dass sie essigsaures Kali enthält. Um alle Ungewissheit zu entfernen, mischte ich einen Theil dieser Auflösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure. Das Gemenge wurde ungefähr bis auf 4 Fünftel abdestillirt. Die destillirte Flüssigkeit hatte einen schwachen Essiggeruch. Es wurde Barythydrat im Ueberschusse zugesetzt und der Ueberschuss von Baryt durch einen Strom Kohlensäure gefällt. Die Auflösung wurde nach einem Kochen von einigen Minuten abgedampft. Es blieb eine Salzmasse zurück, welche alle Charaktere von essigsaurem Baryt hatte. Bei der Behandlung dieser Masse mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sich reichliche Dämpfe von Essigsäure.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass sich durch die Veränderung des Kaliumsalicylürs an der Luft Melansäure und essigsaures Kali erzeugt. Da andererseits die Menge der erzeugten Essigsäure sich gerade in dem Verhältnisse vorfindet, um mit Kali ein neutrales Salz zu bilden, so folgt daraus, dass sich für jedes Atom Kaliumsalicylür 1 At. Essigsäure erzeugt. Wenn man zu 1 At. Kaliumsalicylür 3 At. Sauerstoff und die Bestandtheile von 2 At. Wasser zusetzt, so erhält man 1 At. Melansäure und 1 At. essigsaures Kali. Folgende Gleichung drückt diese Reaction aus:

$$(C_{28}H_{10}O_4 + K) + O_3 + H_4O_2 = C_{20}H_8O_5 + (C_8H_6O_3 + KO).$$

Salicylchlorür.

Lässt man einen Strom Chlorgas in der Kälte in Salicylhydrür streichen, so zeigt sich eine sehr starke Reaction, welche von einer reichlichen Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure begleitet ist. Die Flüssigkeit erhitzt sich sehr und nimmt eine gelbliche Farbe an. Lässt man sie erkalten, nachdem die ganze

Entwickelung der Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat, so gerinnt sie zu einer krystallinischen, etwas gelblichen Masse. Wird diese Masse in Alkohol aufgelöst, so erhält man vollkommen reines und farbloses Salicylchlorür in Gestalt rechtwinkliger Tafeln, die ein perlmutterartiges Aussehen haben.

Das Salicylchlorür ist in Wasser und in den Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und den fixen Alkalien. Im letzteren Falle zeigt die Auflösung eine starke gelbe Färbung. Die in diese Auflösung gebrachten Säuren fällen daraus unverändertes Salicylchlorür. In dieser Hinsicht weicht es völlig vom Benzoylchlorür ab, das sich unter denselben Umständen sogleich in Benzoësäure verwandelt. Das Salicylchlorür wird durch lange fortgesetztes Kochen mit einer sehr concentrirten Kalilauflösung nicht zersetzt. Diess wird dadurch bewiesen, dass, wenn man in diese Auflösung reine Salpetersäure giesst, Salicylchlorür niederfällt, und dass man in der filtrirten Flüssigkeit beim Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd kein Chlorkalium findet.

Salicylchlorür, auf einem Platinbleche erhitzt, schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich. Entzündet man seinen Dampf, so verbrennt es an den Rändern mit einer grünen Flamme. In verschlossenen Gefässen erhitzt, verflüchtigt es sich fast ohne Rückstand und verdichtet sich in den kalten Theilen in Gestalt eines schneeweissen Sublimates, der aus langen Nadeln besteht. Schwefelsäure löst das Salicylchlorür in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit auf; Wasser fällt es. Es hat einen pfefferartigen Geschmack und einen ganz eigenthümlichen widrigen Geruch.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

I. 0,456 Salicylchlorür gaben 0,133 Wasser und 0,892 Kohlensäure.

II. 0,500 desselben Körpers erzeugten 0,156 Wasser und 0,372 Kohlensäure.

III. 0,400 desselben Körpers gaben 0,116 Wasser und 0,778 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	54,12	53,78	53,82
Wasserstoff	3,24	3,46	3,21
Sauerstoff } Chlor }	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00.

Um das Chlor zu bestimmen, wurde das Salicylchlorür zersetzt, indem sein Dampf durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Kalksäule geleitet wurde.

I. 0,645 Salicylchlorür gaben 0,591 Chlorsilber.

II. 0,600 desselben Körpers gaben 0,536 Chlorsilber.

Diess giebt auf 100 Th. des Salicylchlorürs:

	I.	II.
Chlor	22,60	22,04.

Seine Zusammensetzung würde der Berechnung nach folgende sein:

C_{28}	1070,16	54,18
H_{10}	62,40	3,16
O_4	400,00	20,25
Cl_2	442,65	22,41
	1975,21	100,00.

Das Salicylchlorür verbindet sich direct mit den Alkalien und Metalloxyden. Die Verbindung mit Kali wird erhalten, wenn man Salicylchlorür in der Wärme in der möglich kleinsten Menge einer Kalilauflösung von 45° B. auflöst. Stellt man die Auflösung ruhig hin, so krystallisirt die Verbindung in rothen Flittern, die zu strahligen Massen gruppirt sind.

Die Barytverbindung wird durch doppelte Zersetzung aus der vorigen Verbindung erhalten. Sie hat das Aussehen eines gelben krystallinischen Pulvers und scheint nach der Formel $C_{28}H_{10}O_4Cl_2 + BaO$ zusammengesetzt zu sein. Es folgen hier einige analytische Resultate, die mit dieser Zusammensezzung übereinstimmen:

Eine Portion gab:

I. Auf 0,765 Substanz 0,372 schwefelsauren Baryt.

1,032 von derselben Substanz 0,627 Chlorsilber.

Eine andere Portion:

II. Auf 0,421 Substanz gab 0,204 schwefelsauren Baryt.

Diess macht in 100 Th.:

		Theorie.	Versuch.	
			I.	II.
C_{28}	1070,16	36,50	—	—
H_{10}	62,40	2,12	—	—
O_4	400,00	13,66	—	—
Cl_2	442,65	15,09	14,98	—
Ba	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00	—	—

Ammoniak scheint sich mit dem Salicylchlorür nicht direct zu verbinden. Es äussert aber auf dasselbe eine sehr merkwürdige Wirkung, welche ich besonders beschreiben werde.

Salicylbromür.

Das Salicylbromür wird bereitet, wenn man Brom mit Salicylhydrür zusammenbringt. Wird das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich viel Bromwasserstoffsäure. Beim Erkalten gerinnt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche man dadurch reinigt, dass man sie in Alkohol krystallisiren lässt. Das Salicylbromür krystallisirt in kleinen ganz farblosen Nadeln. Seine Eigenschaften weichen von denen des Salicylchlorürs durchaus nicht ab, und es verhält sich ganz auf dieselbe Weise zu den fixen Alkalien und dem Ammoniak.

Durch Elementaranalyse fand ich, dass

I. 0,500 Salicylbromür gaben 0,117 Wasser und 0,765 Kohlensäure.

II. 0,400 Salicylbromür gaben 0,089 Wasser und 0,608 Kohlensäure.

Nach diesen Angaben enthalten hundert Theile des Bromüres:

	I.	II.
Kohlenstoff	42,33	42,05
Wasserstoff	2,59	2,47
Sauerstoff } Brom	55,08	55,48
	100,00	100,00.

Andrerseits gaben

0,582 Salicylbromür 0,539 Bromsilber. Was in hundert Theilen ausmacht:

Brom 38,88.

Die Berechnung würde geben:

C_{28}	1070,16	42,62
H_{10}	62,40	2,48
O_4	400,00	15,94
Br_{12}	978,31	38,96
	2510,87	100,00.

Wirkung des Ammoniaks auf Salicylchlorür und Salicylbromür.

Nach Wöhler's und Liebig's Untersuchungen ist es bekannt, dass durch die Wirkung trocknen Ammoniakgases auf Benzoylchlorür chlorwasserstoffsaures Ammoniak und eine stickstoffhaltige Zusammensetzung, das Benzamid, erzeugt wird, welches sich durch eine Verbindung von Benzoyl mit dem Körper N_2H_4 darstellen lässt, der sich im Oxamid und mehreren Zusammensetzungen derselben Ordnung findet. Die Analogie, welche zwischen den Verbindungen des Salicyls und denen des Benzoyls besteht, liess mich hoffen, dass das Ammoniakgas bei seiner Wirkung auf Salicylchlorür einen Körper von entsprechender Zusammensetzung erzeugen würde. Die Untersuchung dieser Reaction die ich aus diesem Gesichtspuncte unternommen hatte, leitete mich auf ganz unerwartete Resultate.

Wenn man einen Strom trocknes Ammoniakgas auf gleichfalls trocknes Salicylchlorür streichen lässt, so wird das Gas absorbirt und das Chlorür färbt sich gelb. In sehr kurzer Zeit wandelt es sich in eine gelbe harzartige Masse um. Zugleich verdichtet sich Wasser am Ende der Röhre, durch welche das Gas entweicht. Damit die Reaction vollständig ist, muss man von Zeit zu Zeit die Masse herausnehmen, sie zerreiben und von Neuem der Wirkung des Ammoniakgases unterwerfen. Nach Beendigung dieser Behandlung nimmt man die gelbe Masse heraus, löst sie in wasserfreiem Alkohol, oder noch besser in warmem und wasserfreiem Aether auf. Beim Erkalten erhält man schöne gelbe Krystalle mit irisirendem Widerscheine. Ich nenne den auf diese Weise gereinigten Körper *Chlorosamid.* Wenn man ihn, ehe man ihn der Krystallisation unterwirft, mit kaltem Wasser wäscht, so erhält man kein chlorwasserstoffsaures Ammoniak, und die wässerige Flüssigkeit ist auf das salpeter-

saure Quecksilberoxyd ohne Wirkung. Ich analysirte die rohe Substanz und das durch Krystallisation gereinigte Product, und die Resultate der Analyse stimmten vollkommen überein. Hieraus lässt sich schliessen, dass der aus der Wirkung des Ammoniakgases auf Salicylchlorür entstehende Körper eine gleichartige Zusammensetzung ist. Hieraus geht hervor, dass das Ammoniak dem Salicylchlorür Sauerstoff und nicht Chlor entzieht, denn es erzeugt sich Wasser und nicht chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Diese Thatsache steht mit dem bekannten Grade der relativen Verwandtschaften des Chlors und Sauerstoffes zum Wasserstoffe im Widerspruche. Anfangs trug ich kein Bedenken, es einen Fehler beim Versuche beizumessen, der aus einem unvollkommenen Trocknen der angewandten Substanzen herkäme. Auch habe ich den angeführten Versuch mehrere Male wiederholt, wobei ich vielfache Vorsichtsmaassregeln anwendete, um jede von der Anwesenheit des hygroskopischen Wassers entstehende Ungewissheit zu entfernen. Das Salicylchlorür wurde dadurch getrocknet, dass es vierundzwanzig Stunden lang im luftleeren Raume neben einer Schwefelsäure enthaltenden Schale gelassen wurde. Das Ammoniak wurde erst dann auf die Substanz gelassen, nachdem es durch eine mit Stücken von Aetzkali angefüllte Röhre gegangen war. Das Resultat des Versuches war immer dasselbe. Es erzeugte sich, wie im ersteren Falle, Wasser und Chlorosamid.

Das Chlorosamid ist eine gelbe, in kleinen Flittern krystallisirende, geschmacklose und in Wasser fast unlösliche Substanz. Jedoch wird das Wasser gelb, wenn es damit zusammen gewesen ist. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, besonders in der Wärme. Wasserfreier Alkohol löst es auf, ohne es zu verändern; wässeriger Alkohol aber entwickelt in der Wärme Ammoniak daraus.

Das Chlorosamid besitzt ausserdem die Eigenschaft, die Körper wieder zu erzeugen, durch die es hervorgebracht wurde, nämlich Ammoniak und Salicylchlorür, indem es sich die Bestandtheile des Wassers aneignet. Um diese Umwandlung zu bewirken, braucht man es blos in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit zu erhitzen. Arbeitet man in einer etwas langen verkorkten Röhre, so bildet sich im ersteren Falle ein Ammoniaksalz, und das Salicylchlorür verdichtet sich in den

oberen Theilen der Röhre in Gestalt eines krystallinischen Sublimates. Im anderen Falle entwickelt sich Ammoniak, und das Salicylchlorür bleibt mit dem Alkali in Verbindung.

I. 0,532 Chlorosamid gaben bei der Analyse 0,165 Wasser und 1,080 Kohlensäure.

Diess macht in hundert Theilen:

Kohlenstoff	56,17
Wasserstoff	3,43
Sauerstoff, Stickstoff, Chlor	40,40
	100,06.

Der Stickstoff wurde nach Dumas's bekanntem Verfahren bestimmt. Bei den beiden Versuchen, welche ich anführen will, überzeugte ich mich von der Abwesenheit des Stickstoffoxydes in dem gemessenen Gase:

I. 0,600 Chlorosamid erzeugten 33,5 Cubikcentimeter mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas bei 15° und einem Luftdrucke von 0,752 M.

II. 0,600 von derselben Substanz gaben 33 Cubikcentimeter mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas bei 15,5° und einem Luftdrucke von 0,751 M.

Nach diesen Ausgaben enthalten hundert Theile:

	I.	II.
Stickstoff	6,50	6,39.

Was das Chlor betrifft:

1. 0,600 Substanz gaben 0,522 Chlorsilber.

Diess entspricht:

Chlor 22,69.

Die am besten mit dieser Zusammensetzung übereinstimmende Formel ist folgende:

C_{28}	1070,16	56,52
H_{10}	62,40	3,30
O_3	200,00	10,57
$N\frac{1}{3}$	118,00	6,23
Cl_3	442,65	23,38
	1893,21	100,00.

Ammoniak wirkt auf Salicylbromür ganz auf dieselbe Weise wie auf das Salicylchlorür, und es entsteht daraus Wasser und *Bromosamid*, dessen Zusammensetzung der des Chlorosamides

entsprechend ist. Diese beiden Substanzen gleichen sich so sehr in ihren Charakteren und ihren Reactionen, dass es unmöglich sein würde, sie anders als durch Analyse zu unterscheiden. Es würde ganz überflüssig sein, bei den Eigenschaften dieser Substanz zu verweilen. Alles, was so eben über die Charaktere und die Reactionen des Chlorosamides gesagt wurde, lässt sich ohne Einschränkung auf die andre anwenden.

Ich gehe daher sogleich zu ihrer Zusammensetzung über:

I. 0,317 Bromosamid gaben 0,077 Wasser und 0,499 Kohlensäure.

II. 0,500 von derselben Substanz erzeugten 0,120 Wasser und 0,787 Kohlensäure.

Andrerseits gaben

0,800 Bromosamid 0,762 Bromsilber.

0,504 von derselben Substanz gaben 21,5 Cubikcentimeter mit Feuchtigkeit gesättigtes Stickstoffgas bei 13,5° und einem Luftdrucke von 0,759 M.

Diese Zahlen leiten auf die Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_2\ N\frac{1}{2}\ Br_2$.

Wirklich erhält man in hundert Theilen:

			Versuch.	
		Theorie	I.	II.
C_{28}	1070,16	44,06	43,56	43,55
H_{10}	62,40	2,56	2,69	2,66
O_2	200,00	8,25	8,68	—
$N\frac{1}{2}$	118,00	4,86	5,07	—
Br_2	978,31	40,27	40,00	—
	2428,87	100,00	100,00	—

Verbundenes Salicin.

Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um das Salicin mit einem Körper von bekanntem Atomgewicht zu verbinden und nach der Zusammensetzung der Verbindung das Atomgewicht des Salicins selbst zu bestimmen. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Säuren, das Ammoniak so wie die Oxyde der meisten Metalle sich mit dem Salicin nicht verbinden.

Von allen Körpern, die ich versuchte, ist das Bleioxyd das einzige, welches sich mit dem Salicin direct verbinden kann.

Um diese Zusammensetzung zu erhalten, goss ich einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit in eine concentrirte und warme Auflösung von Salicin. Nachher setzte ich dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd tropfenweise zu, das einen weissen voluminösen Niederschlag bewirkte. Mit dem Zusetzen des Bleisalzes hielt ich an, als ungefähr die Hälfte des Salicins gefällt war. Der Absatz, auf einem Filter gesammelt und beim Ausschluss der Luft mit zuvor gekochtem Wasser gewaschen, ist die Verbindung des Salicins mit dem Bleioxyde. Das auf diese Weise erhaltene Bleisalicinat zeigt sich in Gestalt eines weissen, leichten, dem Stärkmehle ähnlichen Pulvers. Sein Geschmack, süsslich und bitter zugleich, erinnert an den seiner Bestandtheile. Es ist in Essigsäure und in einer Kaliauflösung löslich. Säuren, selbst die schwächsten, zersetzen es mit grosser Leichtigkeit, wobei Salicin frei wird, welches man bei einer angemessenen Behandlung im krystallisirten Zustande erhalten kann. Concentrirte Schwefelsäure theilt ihm eine tief rothe Farbe mit, wie diess beim Salicin selbst stattfand.

Das Bleisalicinat verliert kein Wasser, wenn man es bei einer Temperatur von 200° erhitzt.

Um mich zu überzeugen, ob das mit Bleioxyd verbundene Salicin dieselbe Zusammensetzung habe wie das im freien Zustande, bestimmte ich die Menge Oxyd des Bleisalicinates nach Berzelius's Verfahren und verbrannte einen andern Theil davon mit Kupferoxyd. Das Wasser und die Kohlensäure wurden gesammelt und gewogen. Folgendes sind die Resultate meiner Analysen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Verbundenes Salicin	0,357	0,361	0,337	0,299	0,309
Wasser	0,183	0,193	0,179	0,155	0,159
Kohlensäure	0,781	0,785	0,731	—	—

Hieraus lässt sich für hundert Theile folgende Zusammensetzung ableiten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	60,57	60,16	60,02	—	—
Wasserstoff	5,68	5,93	5,88	5,8	5,7
Sauerstoff	33,75	33,91	34,10	—	—
	100,00	100,00	100,00	—	—

Andrerseits erhielt ich, indem ich die Menge Bleioxyd

bei vier verschiedenen andern Producten bestimmte, folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Bleisalicinat	0,612	0,689	0,601	0,543
Bleioxyd	0,167	0,238	0,223	0,044
Metallisches Blei	0,205	0,187	0,148	0,272.

Nach diesen Angaben enthalten hundert Theile des Bleisalicinates:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	63,36	63,40	63,63	62,06.

Sucht man durch Berechnung das Verhältniss auf, welches zwischen dem Sauerstoffe des wasserfreien Salicins und dem des Bleioxydes im Salicinate besteht, so findet man, dass 100 Theile wasserfreies Salicin 33,92 Sauerstoff, nach dem Mittel der angegebenen Analysen, enthalten.

Andrerseits sind in den vier analysirten Producten 100 Theile Salicin verbunden mit

I. 172,9 Bleioxyd, enthaltend 12,39 Sauerstoff.
II. 173,2 — — — — 12,41 —
III. 174,6 — — — — 12,51 —
IV. 163,3 — — — — 11,70 —

Der Sauerstoff des wasserfreien Salicins verhält sich folglich zu dem des Bleioxydes = 33,92 : 12,39, 12,41, 12,51, 11,70, d. h. fast wie 3 : 1.

Nimmt man an, dass dieses Verhältniss das richtige ist, so ist die einzige Formel, durch welche die Zusammensetzung des Bleisalicinates ausdrücken kann, $C_{14} H_8 O_3 + PbO$. Nimmt man aber an, dass das Bleisalicinat von jedem Körper ein Atom enthält, so würde sich die Menge Wasser, deren Stelle das unorganische Oxyd vertritt, nicht in einem einfachen Atomenverhältnisse zu dem Bleioxyde stehen.

Um bei den Formeln, die das Salicin in beiden Zuständen darstellen, Brüche zu vermeiden, muss man sie verdreifachen, und das Bleisalicinat als ein dreifach basisches Salz betrachten, das $C_{42} H_{24} O_9 + 3PbO$ zur Formel hätte. Uebrigens folgt hier die Zusammensetzung des wasserfreien Salicins und seiner Verbindungen mit Wasser und Bleioxyd, verglichen mit der durch Versuch nach dem Mittel der angeführten Analysen gefundenen Zusammensetzung:

			Theorie.	Analyse.
Wasserfreies Salicin	C_{42}	1607,24	60,49	60,25
	H_{24}	149,76	5,63	5,79
	O_9	900,00	33,88	33,96
		2657,00	100,00	100,00.

			Theorie.	Analyse.
Bleisalicinat	$C_{42}\,H_{24}\,O_9$	2657,0	38,8	36,89
	$3\,PbO$	4183,5	61,2	63,11
		6840,5	100,00	100,00.

			Theorie.	Analyse.
Krystallisirtes Salicin	C_{42}	1607,24	55,76	55,42
	H_{28}	174,72	6,06	6,39
	O_{11}	1100,00	38,18	38,19
		2881,96	100,00	100,00.

Da die Formel für das Salicin nach den angeführten Rücksichten festgestellt ist, muss ich die Wirkung beschreiben, welche die verschiedenen Agentien und die daraus entstehenden Producte auf dasselbe äussern.

Wirkung der Säuren.

Die Wirkung der Säuren auf das Salicin ist zum Theil von Braconnot untersucht worden. Dieser Chemiker fand, dass das Salicin, wenn es in der Wärme mit vermittelst Schwefelsäure angesäuertem Wasser behandelt wurde, beim Erkalten der Flüssigkeit eine Substanz gab, welche durch das Aussehen und die Gestalt ihrer Krystalle sich von dem Salicin unterscheidet. Ich unterwarf diesen Körper einer genaueren Untersuchung, ich konnte aber nicht den geringsten Unterschied zwischen ihm und dem Salicin selbst erkennen. Schwefelsäure, Salpetersäure, die Alkalien u. s. w. verhalten sich gegen diese Substanz eben so wie gegen das Salicin. Um endlich jede Ungewissheit über ihre Natur zu entfernen, stellte ich eine Analyse damit an, deren Resultate folgende sind:

0,468 Gr. Substanz gaben 0,266 Wasser und 0,935 Kohlensäure. Diess macht in hundert Theilen:

Kohlenstoff	55,28
Wasserstoff	6,30
Sauerstoff	38,42
	100,00.

d. h. dieselbe Zusammensetzung, welche für das krystallisirte Salicin gefunden wurde.

Ich muss jedoch bemerken, dass sich diese Substanz nicht immer erzeugt. Ich habe Salicin unter den Händen gehabt, welches beständig diese Modification erlitt, wenn man ihm nach dem Auflösen in siedendem Wasser einige Tropfen Schwefelsäure zusetzte. Dagegen habe ich auch solches gehabt, das bei derselben Behandlung beständig gewöhnliches Salicin gab.

Braconnot fand auch, dass die concentrirtere Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure das Salicin, wenn man sie damit zusammenbringt, in eine Art von Harz umwandeln, welches durch Zusetzen von Wasser in Gestalt eines weissen Pulvers niederfällt. Ich fand auch, dass die meisten Säuren, selbst in verdünnter Auflösung, diese Umwandlung bewirken, wenn man die Temperatur der Flüssigkeit bis zu ihrem Siedpuncte steigert. Die in diesem letzteren Falle entstehende harzartige Substanz sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an, nach dem Maasse als sie sich bildet. Sie ist bald weiss, aber noch öfter etwas gelblich und zeigt alle Charaktere, welche Braconnot an dem durch die concentrirteren Säuren, aber in der Kälte erhaltenen fand. Jedoch kann ich nicht dafür einstehen, dass diese beiden Substanzen identisch sind. Die Versuche, die ich sogleich in diesem Capitel erwähnen werde, wurden mit Producten angestellt, welche vermittelst Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, beide sehr verdünnt, in der Wärme bereitet waren. Ich nenne diesen Körper *Saliretin*, welcher Name zugleich an seine Natur und seinen Ursprung erinnert. Seine Farbe ist etwas veränderlich, je nach dem Grade von Reinheit des angewandten Salicins und je nach der Concentration der Säure. Im Allgemeinen hat das erhaltene Product, je verdünnter die Säure ist, desto mehr die Charaktere eines reinen Körpers.

Das Saliretin ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und in concentrirter Essigsäure. Durch Wasser wird es aus diesen Auflösungen gefällt. Aetzkali und Aetznatron lösen das Saliretin auch auf, und die Auflösung wird durch Wasser nicht gefällt. Säuren fällen daraus das Saliretin in Gestalt eines weissen gallertartigen Körpers. Selbst Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure, mit Saliretin zusammengebracht, färbt es blutroth. Concentrirte Salpetersäure wandelt es durch Kochen in Kohlenstickstoffsäure ohne Oxalsäure um.

Ich habe mit dem Saliretin mehrere Analysen angestellt. Ein fast ganz farbloses Product wurde analysirt, nachdem es geschmolzen worden war.

I. 0,504 Gr. Saliretin gaben 0,264 Wasser und 1,249 Kohlensäure.

II. 0,309 Saliretin bildeten 0,168 Wasser und 0,766 Kohlensäure.

III. 0,380 Saliretin gaben 0,947 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich auf hundert Theile folgende Zusammensetzung ableiten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	68,57	68,59	68,9
Wasserstoff	5,80	6,02	—
Sauerstoff	25,63	25,39	—
	100,00	100,00	—

Obgleich die Zahlen in den angeführten drei Analysen ziemlich gut übereinstimmen, so konnte ich doch keine Folgerung daraus ableiten, weil diese Resultate nicht mit den bei einem andern Producte erhaltenen übereinstimmen. Letzteres gab auf:

I. 0,369 Saliretin 0,194 Wasser und 0,973 Kohlensäure.

II. 0,413 von derselben Substanz 0,214 Wasser und 1,089 Kohlensäure.

III. 0,349 von derselben Substanz 0,189 Wasser.

Diese Zahlen leiten auf folgende Zusammensetzung in hundert Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	72,96	72,95	—
Wasserstoff	5,83	5,75	6,00
Sauerstoff	21,21	21,30	—
	100,00	100,00	—

Während der Umwandlung des Salicins in Saliretin entwickelt sich kein Gas.

Um zu wissen, ob der Zutritt der Luft eine nothwendige Bedingung wäre, behandelte ich Salicin nach der angegebenen Methode in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Kaum hatte

die Auflösung eine Temperatur von ungefähr 80° erreicht, als sie undurchsichtig wurde und sich das Saliretin wie in den gewöhnlichen Fällen reichlich bildete.

Die Umwandlung des Salicins in Saliretin wird also, wie wir eben gesehen haben, vermittelst einer Molecülärwirkung bewirkt, von der man in der organischen Chemie so viele Beispiele kennt. Die Säure ist für das Salicin das, was das Ferment für den Zucker, das Emulsin für das Amygdalin u. s. w. ist.

Da das Saliretin weit reicher an Kohlenstoff ist als das Salicin, so könnte man anfangs versucht sein, diese Umwandlung blos dem Wasserverluste zuzuschreiben, den das Salicin unter dem Einflusse der Säure erleiden könnte. Es lässt sich aber leicht beweisen, dass diese Hypothese nicht richtig sein kann. Wirklich besitzen diese beiden Substanzen, während das Saliretin um 8,5 bis 12,5 Procent Kohlenstoff mehr enthält als das wasserfreie Salicin, fast dieselbe Menge Wasserstoff. Wenn nun die Zusammensetzung durch die des Saliretins mit Abzug des Wassers sich darstellen liesse, so ist offenbar, dass seine Analyse weit weniger Wasserstoff geben müsste. Durch diese Betrachtung bin ich veranlasst worden zu untersuchen, ob zugleich eine andre Substanz entstehe, und der Versuch bestätigte meine Vermuthungen. Ich sättigte die nach dem Ausziehen des Saliretins zurückgebliebene saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd. Die Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, in Alkohol aufgelöst, wobei Chorblei zurückblieb, und im Wasserbade abgedampft, hinterliess eine klebrige, durchsichtige Masse von süsslichem Geschmacke. Diese Substanz löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol auf, aber nicht in Aether. Concentrirte Salpetersäure wandelt sie in Oxalsäure um. Sich selbst überlassen, bedeckt sich ihre Oberfläche nach zwei oder drei Tagen mit kleinen runden und undurchsichtigen Flecken. Nach längerer Zeit wird jeder derselben der Mittelpunct einer warzenförmigen Krystallisation, die sich bald auf die ganze Masse erstreckt. Diese Substanz, in Wasser aufgelöst und mit Bierhefe zusammengebracht, geräth bald in Weingährung. Aetzalkalien, damit erhitzt, theilen ihm eine dunkle Chokoladenfarbe mit. Aus allen diesen Reactionen ergiebt sich, dass diese Sub-

stanz mit dem Traubenzucker identisch ist. Um noch grössere Gewissheit darüber zu erhalten, stellte ich eine Elementaranalyse an, deren Resultate folgende sind:

0,510 Substanz gaben 0,343 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

Diess macht in hundert Theilen:

Kohlenstoff	36,3
Wasserstoff	7,4
Sauerstoff	56,3
	100,0.

Wirkung des Chlors.

Wenn man einen Strom Chlorgas durch Salicin streichen lässt, das mit Wasser angerührt ist, so löst das Salicin sich auf. Zugleich wird die Flüssigkeit immer saurer und färbt sich orangegelb. Lässt man noch mehr Chlor hineinstreichen, so kommt ein Zeitpunct, wo die Auflösung plötzlich durch Entstehung einer gelben krystallinischen Substanz getrübt wird, welche im Innern der Flüssigkeit erscheint. Diese Substanz, durch Filtriren von der Flüssigkeit abgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, zeigt sich in Gestalt einer gelben perlmutterartigen Masse, die aus mikroskopischen Krystallen besteht. Sie ist nicht sehr löslich in Wasser und absolutem, löslicher in wässerigem Alkohol. Ihr Geruch ist widerlich und ganz eigenthümlich. Ihr Geschmack ist pfefferartig und erinnert an ihren Geruch. In einer Retorte erhitzt, schmilzt sie anfangs zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich nachher. Beim Destilliren geht ein saures Wasser über, welches Chlorwasserstoffsäure und ausserdem eine fast farblose ölige Substanz enthält. In der Retorte bleibt Kohle zurück.

Diese Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gab auf:

I. 0,382 Substanz 0,142 Wasser und 0,500 Kohlensäure.

II. 0,500 Substanz 0,200 Wasser und 0,799 Kohlensäure.

III. 0,436 Substanz 0,135 Wasser und 0,765 Kohlensäure.

Hieraus lässt sich ableiten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	42,73	42,68	42,67
Wasserstoff	4,12	4,39	4,36
Sauerstoff } Chlor }	53,15	52,93	52,97
	100,00	100,00	100,00.

I. 1,050 Substanz bildeten 0,965 geschmolzenes Chlorsilber.

II. 1,026 Substanz gaben 0,968 geschmolzenes Chlorsilber.

Die Menge des Chlors auf 100 Theile Substanz berechnet ist nach diesen Zahlen:

I.	II.
22,67	23,27.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel überein:

C_{42}	1607,24	42,04
H_{24}	149,76	4,00
Cl_4	885,30	23,65
O_{11}	1100,00	29,41
	3742,30	100,00.

Hieraus ergiebt sich, dass das Salicin unter dem Einflusse des Chlors vier Atome Wasser verliert und vier Atome Chlor aufnimmt.

Wenn man, statt auf die oben angegebene Weise zu operiren, auf eine Temperatur von ungefähr 60° das Gemenge erhitzt, in welches das Chlor während der ganzen Dauer der Operation strich, so bildet sich eine ölartige, rothe Flüssigkeit, die sich auf dem Boden sammelt. Diese neue Substanz hat nach dem Erkalten die Consistenz von Terpentinöl; sie besitzt einen scharfen und pfefferartigen Geschmack, wie die vorher beschriebene Substanz. Sie ist im Wasser und in den Säuren unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und in den alkalischen Auflösungen. Diese Substanz wurde, nachdem sie längere Zeit hindurch im luftleeren Raum neben Schwefelsäure getrocknet worden war, analysirt. Folgendes sind die Resultate der Analyse.

I. 0,756 Substanz bildeten 0,193 Wasser und 1,036 Kohlensäure.

II. 0,640 von derselben Substanz gaben 0,153 Wasser und 0,888 Kohlensäure.

III. 0,530 von derselben Substanz gaben 0,798 Chlorsilber.

Hieraus lässt sich folgende Zusammensetzung in 100 Th. ableiten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	37,92	38,39	—
Wasserstoff	2,83	2,65	—
Chlor	—	—	37,14
Sauerstoff	—	—	—

Diese Zusammensetzung stimmt sehr wohl mit der Formel $C_{42} H_{17} Cl_7 O_9$ überein, welche anzeigen würde, dass das Salicin während dieser Operation sein Wasser verliert und dass das wasserfreie Salicin auch unter dem Einflusse des Chlors 7 At. Wasserstoff verliert und 7 At. Chlor dafür aufnimmt. Wirklich ist $C_{42} H_{24} O_9 - H_7 + Cl_7 = C_{42} H_{17} Cl_7 O_9$. Die Zusammensetzung, nach dieser Formel berechnet, würde sein:

C_{42}	1607,24	38,61
H_{17}	106,08	2,55
Cl_7	1549,27	37,22
O_9	900,00	21,62
	4162,59	100,00.

Obwohl diese Zahlen auf eine befriedigende Weise mit den durch den Versuch erhaltenen Resultaten übereinstimmen, so muss ich doch hinzusetzen, dass die angeführten Analysen mit demselben Producte angestellt wurden, da ich nicht Zeit hatte, sie mit verschiedenen Producten anzustellen.

XXXIX.

Ueber das Phloridzin.

Von

J. S. STAS.

(Ann. de Chim. et de Phys. Dec. 1838. p. 367.)

Diese Abhandlung enthält die Untersuchung des Phloridzins, welches ich gemeinschaftlich mit de Koninck in der Wurzelrinde des Apfelbaumes entdeckt habe. Ehe ich aber in die Darlegung meiner Resultate eingehe, muss ich erklären, dass diese Untersuchungen in Dumas's Laboratorium unter seinen Augen, nach seinen Rathschlägen und mit seiner gütigen Unterstützung angestellt wurden. Ich erfülle nur eine Pflicht,

indem ich ihm hier öffentlich meine volle Erkenntlichkeit dafür bezeige.

Um das Phloridzin darzustellen, braucht man blos eine wässerige und concentrirte Abkochung der Rinde von der Wurzel des Apfelbaumes zu bereiten und die siedende Abkochung an einen kühlen Ort hinzustellen. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt das Phloridzin in Gestalt seidenglänzender und gelblicher Nadeln nieder. Bei einer einmaligen oder zweimaligen Behandlung derselben mit thierischer Kohle erhält man dieselben vollkommen rein.

Dieses Verfahren gelingt sehr gut, wenn man nur eine kleine Menge Rinde auf einmal behandelt. Diess ist aber nicht der Fall, wenn man vermittelst dieses Verfahrens eine grosse Menge bereiten will. Denn die Rinde von der Wurzel des Apfelbaumes enthält ausser dem Phloridzin mehrere andere Substanzen und besonders eine feste, farblose, nicht krystallisirbare, von einem ausserordentlich zusammenziehenden Geschmacke, die den Sauerstoff der Luft ausserordentlich schnell absorbirt und sich in ein rothes in Wasser nicht sehr lösliches, in Alkohol dagegen sehr lösliches Harz verwandelt, und die in diesem Zustande die Eigenschaft besitzt, die Krystallisation des Phloridzins zu hindern.

Diese Substanz wird bei ihrer Berührung mit der atmosphärischen Luft während der Zeit zerstört, welche erforderlich ist, um durch ein lange fortgesetztes Sieden eine grosse Menge Rinde auszuziehen. Auch enthält die Mutterlauge beträchtliche Mengen dieses rothen Harzes, wovon in der frischen Rinde ganz gewiss keine Spur vorhanden ist.

Dagegen erhält man auf eine leichtere Weise und in grösserer Menge das Phloridzin, wenn man frische oder getrocknete Rinde der Wurzeln des Apfelbaumes mit verdünntem Alkohol bei einer Temperatur von 50—60° behandelt. Nach mehrstündiger Digestion giesst man die Flüssigkeit ab und scheidet den Alkohol durch Destillation davon ab. Beim Erkalten der in der Blase zurückgebliebenen Flüssigkeit erhält man weniger gefärbtes Phloridzin. Nach einer je nach dem Bedürfnisse 1 oder 2maligen Behandlung mit thierischer Kohle erhält man es vollkommen rein.

Das Phloridzin hat, mag es nun auf die eine oder die andere Weise bereitet sein, folgende Eigenschaften:

Es ist fest, weiss und seidenglänzend und hat je nach dem Zustande der Auflösung, aus der es bereitet wurde, ein verschiedenes Aussehen. Es zeigt sich in seidenglänzenden, aus feinen Nadeln bestehenden Büscheln, wenn es sich aus einer concentrirten Auflösung absetzt. Es krystallisirt dagegen in langen, platten, glänzenden Nadeln, wenn man eine verdünnte Auflösung langsam erkalten lässt.

Es hat einen nicht sehr deutlichen bittern Geschmack, der zugleich etwas süsslich ist. In kaltem Wasser löst es sich kaum, in siedendem in jedem Verhältnisse auf.

In Alkohol und Holzgeist löst es sich bei jeder Temperatur in grosser Menge auf.

Selbst in kochendem Aether lösen sich nur Spuren davon auf. In einem Gemenge von Alkohol und Aether dagegen löst es sich sehr gut auf.

Ist es sehr rein, so zeigt es keine Wirkung auf Pflanzenfarben.

Das Phloridzin enthält keinen Stickstoff; es besteht blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Krystallisirt, in feinen Nadeln oder in breiten Blättern, gab es folgende Resultate:

I. 0,450 Gr., die in feinen Nadeln krystallisirt waren, gaben 0,875 Gr. Kohlensäure und 0,250 Gr. Wasser.

II. 0,400 Gr. von demselben Körper gaben 0,767 Kohlensäure und 0,225 Gr. Wasser.

III. 0,500 Gr. von demselben gaben 0,980 Gr. Kohlensäure und 0,270 Gr. Wasser.

IV. 0,400 Gr., die in langen Nadeln krystallisirt waren, gaben 0,768 Gr. Kohlensäure und 0,225 Gr. Wasser.

Diess giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	53,8	54,0	54,2	54,1
Wasserstoff	6,1	6,2	6,0	6,2
Sauerstoff	40,1	39,8	39,8	39,7
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die diesen Analysen am besten entsprechenden einfachsten Atomenzahlen scheinen mir folgende zu sein:

C_{64}	2448,64	54,2
H_{42}	262,50	5,8
O_{18}	1800,00	40,0
	4511,14	100,0.

Um dieses Atomenverhältniss ausser Zweifel zu stellen, verband ich das Phloridzin mit Bleioxyd. Ich goss daher in eine kochende Auflösung von Phloridzin eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd, indem ich die Vorsicht gebrauchte, immer einen grossen Ueberschuss von Phloridzin zu lassen. Es bildet sich ein Niederschlag, der, mit kochendem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, einen etwas gelblich-weissen Körper ausmacht.

Dieses Salz zeigte bei seiner Bereitung sonderbare Unregelmässigkeiten. Wird es in einer kochenden Auflösung bereitet, so enthält es beständig dieselbe Menge Basis. Bildet es sich dagegen in Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen, so ist die Menge der in dem Salze enthaltenen Basis je nach der Temperatur verschieden, bei der es entstand, und statt 59 und 60 p.C., wie man sogleich sehen wird, zu erhalten, erhält man nur zwischen 55 und 60.

Dieses Salz zeigte noch eine andere Eigenthümlichkeit. Gewöhnlich verlieren die Bleisalze alles Wasser, das sie verlieren können, bei einer Temperatur von ungefähr 120°. Dagegen hält das Bleiphloridzat noch Wasser zurück, auch wenn es im luftleeren Raume bis 140° oder in einem Strome trockner Luft bis zu derselben Temperatur erhitzt wurde.

Steigert man die Temperatur bis 170°, so wird alles Wasser, das es verlieren kann, ausgetrieben, ohne dass es sich zersetzt. Das Salz, welches bei 140° seine Farbe nicht geändert hatte, nimmt plötzlich bei ungefähr 160° eine dunkelgelbe Farbe an.

Bei seiner Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,435 Gr. Substanz gaben 0,354 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

0,935 Gr. derselben Substanz gaben 0,862 Gr. Kohlensäure und 0,177 Gr. Wasser.

II. 0,521 Gr. einer anderen Substanz gaben 0,425 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

0,728 Gr. von derselben Substanz gaben 0,664 Gr. Kohlensäure und 0,138 Wasser.

III. 0,600 Gr. einer anderen Substanz gaben 0,347 Gr. eines Gemenges von Bleioxyd und metallischem Blei, wovon 0,132 metallisches Blei waren.

1,000 Gr. von derselben Substanz gaben 0,197 Gr. Wasser und 0,913 Gr. Kohlensäure.

IV. 0,600 Gr. einer anderen Substanz gaben 0,380 Gr. eines Gemenges von Oxyd und Metall, wovon 0,067 Gr. metallisches Blei waren.

Diese Resultate geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	59,8	60,0	59,66	59,2
Kohlenstoff	25,4	25,3	25,26	—
Wasserstoff	2,1	2,1	2,18	—
Sauerstoff	12,7	12,6	12,90	—
	100,0	100,0	100,00,	

oder für die organische Substanz:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,4	63,13	62,6
Wasserstoff	5,1	5,27	5,4
Sauerstoff	31,5	31,60	32,0
	100,0	100,00	100,0.

Berechnet man nach diesen Angaben das Verhältniss des in dem Salze enthaltenen Sauerstoffes der Basis zu dem der organischen Substanz, so findet man, dass sein Verhältniss 1 : 3 sei, und man sieht, dass das Salz aus $C_{16} H_{7\frac{1}{2}} O_3 PbO$ bestehen müsse.

Da aber die Analyse des krystallisirten Phloridzins das Doppelte von diesen Zahlen gab und da sie sich ohne Bruch nicht theilen lassen, so muss man dieses Salz als ein doppeltbasisches betrachten, dessen Zusammensetzung folgende ist:

C_{64}	2448,64	26,0
H_{30}	187,50	1,9
O_{12}	1200,00	12,9
$4PbO$	5578,00	59,2
	9414,14	100,0,

so wie die der organischen Substanz folgende:

C_{64}	2448,6	63,8
H_{30}	187,5	4,9
O_{12}	1200,0	31,3
	3836,1	100,0.

Diese Formel stimmt mit den Resultaten der weiter oben angegebenen Analysen überein.

Die Formel, welche aus der Analyse des Bleiphloridzates hervorgeht, giebt nicht nothwendiger Weise das wirkliche Aequivalent dieses Körpers an; denn man könnte alle Atome durch 2 dividiren. Aber die Untersuchung der Wirkung der Wärme auf das Phloridzin so wie andere Reactionen werden beweisen, dass das Bleisalz als ein vierfach-basisches betrachtet werden muss, das zur Formel hat:

$$C_{84}H_{30}O_{12}, 4PbO.$$

Das Phloridzin, einer Wärme von 100° unterworfen, verliert sein krystallinisches Aussehen, indem es sein Wasser entweichen lässt. Steigert man die Temperatur, so bemerkt man, dass die Substanz zusammenbäckt und bei ungefähr 106° in Fluss geräth. Bei 109° ist sie völlig in Fluss. Die geschmolzene Masse hat das Aussehen eines flüssig gewordenen farblosen Harzes. Sobald das Schmelzen ganz erfolgt ist, gerinnt die Substanz ungeachtet der Erhöhung der Temperatur. Bei 118° ist sie noch weich. Bei 130° ist sie völlig hart, indem sie das Aussehen von Gummi arabicum hat. Bei fortgesetzter Steigerung der Temperatur schmilzt sie von Neuem bei ungefähr 158—160°. Ist sie flüssig geworden, so kann man die Temperatur bis fast zu 200° steigern, ohne dass sich eigenthümliche Erscheinungen zeigten.

Ist dieser Punct erreicht, so kommt die Substanz in ein lebhaftes Kochen, lässt noch Wasser entweichen und färbt sich sehr dunkelroth. Steigert man die Temperatur noch mehr, z. B. bis 350°, so zersetzt sich diese Substanz, indem sie alle die Producte giebt, welche aus der Zersetzung nicht stickstoffhaltiger organischer Substanzen entstehen.

Folgendes sind die Resultate des Verlustes an Wasser, welchen dieser Körper bei den verschiedenen Perioden der Wirkung der Wärme auf denselben erleidet:

0,782 Gr. Phloridzin, im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, wurden in einen tarirten Platintiegel gethan, der Tiegel in einem Oelbade bis 100° erhitzt und in den luftleeren Raum gebracht. Als dieser aus dem luftleeren Raume entfernt und bei derselben Temperatur von Neuem erhitzt worden war, bis der Verlust constant blieb, so betrug

derselbe 0,056, was 7,16 p.C. gleich kommt. Nachdem der Tiegel wiederum in das Oelbad gebracht worden war, welches dieses Mal bis zu 110°, einer Temperatur, bei der die Substanz schmolz, erhitzt war, und von Neuem das Ganze dem luftleeren Raume ausgesetzt wurde, betrug der Verlust auch 0,005 Gr., was einen Totalverlust von 0,061 oder 7,8 p.C. ausmacht.

Als der Tiegel wiederum in das Oelbad gebracht und die Temperatur nach und nach gesteigert wurde, bis die Substanz, welche geronnen war, wieder zum Flusse kam, zeigte sie beim Wiegen keine Gewichtsveränderung. Die Temperatur wurde hierauf bis auf 185° gesteigert, ohne dass der geringste Verlust eintrat. Als die Substanz bis auf ungefähr 200° erhitzt wurde, gerieth sie in lebhaftes Sieden. Bei nochmaliger Erhöhung der Temperatur bis auf 275° blieb der Verlust constant und betrug 0,120 Gr. oder 15,3 p.C. Wasser.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass dieser Körper sein ganzes Wasser, d. h. 7,8 p.C. bei einer Temperatur von ungefähr 106° verliert, und man wird später sehen, dass der bei einer Temperatur von 200° entstehende rothe Körper vielmehr ein Product der Zersetzung als ein blos entwässertes Phloridzin ist. Es wurde daher nicht untersucht, ob der Wasserverlust von 15,3 völlig constant war, durch mehrere auf einander folgende Bestimmungen aber bewiesen, dass das Phloridzin zwischen 7,6 und 7,9 p.C. Wasser verliert. Bei den verschiedenen weiter unten erwähnten Resultaten wurde immer untersucht, ob die Substanz nach dem Trocknen die Eigenschaft besass, das Phloridzin mit seinen wesentlichen Eigenschaften wieder zu erzeugen.

0,942 Gr. Substanz wurden in den Liebig'schen Trockenapparat gebracht. Dieser wurde in eine gesättigte und kochende Auflösung von Kochsalz gebracht und durch denselben ein Strom trockner Luft gelassen, bis der Verlust constant war. Er betrug 0,073 oder 7,7 p.C.

0,740 Gr. wurden in demselben Apparate einem Strome trockner Luft bei einer Temperatur von 140° ausgesetzt, und der Verlust betrug 0,059 oder 7,9 p.C.

1,857 Gr., in einem Strome trockner Luft einer Temperatur von 160° ausgesetzt, gaben einen Verlust von 0,145 Gr. oder 7,8 p.C.

Endlich wurden 1,710 Gr., in demselben Apparate bei 175° getrocknet, zu 1,578, oder erlitten einen Verlust von 7,7 p.C.

Wir wollen jetzt einen jeden der durch die Wirkung der Wärme erhaltenen Körper untersuchen.

Der erste Körper, d. h. die bei 106° geschmolzene und bei 130° geronnene Substanz besitzt alle Eigenschaften des Phloridzins. Beim Auflösen in Wasser oder Alkohol erzeugt sie unverändertes oder krystallisirtes Phloridzin.

Der zweite durch Schmelzen des vorigen erhaltene Körper besitzt auch noch alle chemischen Eigenschaften des Phloridzins. Er zersetzt sich unter dem Einflusse der Säuren in Phloretin und Traubenzucker, was auch, wie ich bei der Untersuchung über die Wirkung der Säuren auf diesen Körper zeigen werde, bei dem Phloridzin der Fall ist. Eben so wie dieses verbindet er sich mit dem Bleioxyde, indem er ein Bleisalz erzeugt, welches dieselben Mengen Säure und Basis wie das Bleiphloridzat selbst enthält. Aber ganz frisch bereitet ist er weniger löslich in Wasser als das Phloridzin und setzt sich aus seiner Auflösung ab, ohne krystallinische Gestalt anzunehmen. Jedoch bedarf es bei ihm sehr wenig, um dieselbe wieder anzunehmen. Denn wenn man die verdünnte Auflösung dieses Körpers abdampft, krystallisirt er sehr oft. Lässt man ihn einige Zeit in Wasser in unaufgelöstem Zustande kochen, so erhält dieser Körper wieder die Eigenschaft zu krystallisiren. Es scheint daher, dass man an diesem Körper ein Beispiel von Dimorphismus hat.

Der letzte Körper besitzt nichts mehr von den Eigenschaften des Phloridzins. Er hat eine dunkelrothe Farbe und ist in siedendem Wasser kaum löslich. Er löst sich dagegen in Alkohol und alkalischen Auflösungen auf. Er zersetzt sich nicht mehr in Phloretin und Traubenzucker, wie es bei dem vorigen Körper der Fall war.

Ich habe diesen Körper nicht so aufmerksam, als er es wohl verdient, untersucht. Wenn man durch Berechnung die Procente Wasser aufsucht, welche das krystallisirte Phloridzin verlieren müsste, um wasserfrei zu werden, oder wenigstens die Menge Wasser, welche sich in dem Bleiphloridzat vorfindet, so erhält man 15 p.C. Nun hat aber der Versuch 15,3 gegeben. Wenn daher dieser Körper wasserfreies Phloridzin dar-

stellt, so könnte wohl die Frage aufgeworfen werden, ob er sich nicht zum Phloridzin eben so verhielte wie der Caramel zum Zucker.

Wir wollen jetzt auf den Wasserverlust des Phloridzins zurückkommen und untersuchen, ob man durch seine Hülfe sein wirkliches Aequivalent bestimmen kann.

Bei allen Bestimmungen des Wasserverlustes hat man beständig gefunden, dass er sich auf 7,7 — 7,9 p.C. beläuft.

Wenn man durch Berechnung zu ermitteln sucht, welcher Anzahl von Aequivalenten Wasser das Mittel der verschiedenen Verluste entspricht, wobei man immer die Formel $C_{64}H_{23}O_{18}$ annimmt, so findet man, dass dasselbe 3 At. Wasser gleich kommt. Diese Zusammensetzung giebt einen Verlust von 7,5 p.C.

Nach dieser Formel müsste das wasserfreie Phloridzin enthalten:

C_{64}	2448,64	58,6
H_{36}	225,00	5,4
O_{15}	1500,00	36,0
	4173,64	100,0.

Die Elementaranalyse des getrockneten Phloridzins beweist, dass diess wirklich die Zusammensetzung dieses Körpers ist.

Folgendes sind die Resultate derselben:

I. 0,306 Gr. bei 110° erzeugter Substanz gaben 0,159 Gr. Wasser und 0,644 Gr. Kohlensäure.

II. 0,346 Gr. bei 160° erzeugter Substanz gaben 0,180 Gr. Wasser und 0,732 Gr. Kohlensäure.

III. 0,400 Gr. bei derselben Temperatur erzeugter Substanz gaben 0,840 Gr. Kohlensäure und 0,202 Gr. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	58,2	58,6	58,1
Wasserstoff	5,7	5,7	5,6
Sauerstoff	36,1	35,7	36,3
	100,0	100,0	100,0.

Diese Zahlen stimmen mit der vorigen Formel genau überein.

Wenn man jetzt die Formel des krystallisirten Phloridzins mit derselben Substanz im getrockneten Zustande, und die Formel der letzteren mit der des wasserfreien Phloridzins vergleicht, so sieht man, dass das krystallisirte Phloridzin unter dem Einflusse der Wärme 3 Aequivalente Wasser verliert und

dass diese Substanz auch unter dem Einflusse des Bleioxydes noch 3 Aeq. Wasser verliert. Daraus ergeben sich folgende Formeln:

$C_{64}H_{30}O_{12}$ wasserfreies Phloridzin.

$C_{64}H_{30}O_{12} + 3H_2O$ getrocknetes Phloridzin.

$C_{64}H_{30}O_{12} + 3H_2O + 3Aq$ krystallisirtes Phloridzin.

Man könnte die Zusammensetzung dieses Körpers noch auf eine andere Weise betrachten und annehmen, dass $2(C_{32}H_{15}O_6)$ sich mit 3 At. Wasser verbinden, um getrocknetes Phloridzin zu bilden, welches wieder 3 Atome Krystallwasser aufnimmt. Aber die vereinigte Wirkung des Ammoniaks, der Luft und des Wassers machte diese Art, die Thatsachen zu erklären, nicht sehr wahrscheinlich.

Wirkung der Säuren auf das Phloridzin.

Die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, in welchem Zustande der Concentration sie sich auch befinden mögen, lösen das Phloridzin in der Kälte auf, ohne dass es die geringste Veränderung erleidet. Bei einem längeren Zusammensein mit diesen Körpern wird es in Traubenzucker und in das andere krystallisirte Product zersetzt, das uns die Wirkung aller verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure und Chromsäure, darbietet.

Die mit Wasser verdünnten Mineralsäuren und selbst die Oxalsäure lösen es in der Kälte auf. Wird aber die Temperatur der sauren Auflösung bis zu 80 oder 90° erhöht, so verlieren diese Auflösungen ihre Durchsichtigkeit ganz, und es fällt eine krystallinische Substanz nieder, welche kein Phloridzin mehr ist.

Die zurückbleibende saure Flüssigkeit, durch eine Basis neutralisirt, welche mit der angewandten Säure ein unlösliches Salz zu bilden vermag, lässt nach dem Abdampfen eine weisse, schwer krystallisirbare, süsse, gährungsfähige Substanz zurück, welche nichts Anderes als Traubenzucker ist, wie die Resultate folgender Analyse beweisen.

0,350 Gr. süsser Substanz, im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben 0,228 Gr. Wasser und 0,463 Gr. Kohlensäure.

Diess macht in 100 Th.:

Kohlenstoff	36,6
Wasserstoff	7,2
Sauerstoff	56,2
	100,0.

Diese Resultate stimmen mit der für den Traubenzucker angenommenen Formel überein:

C_{24}	918,24	36,8
H_{28}	174,7	7,0
O_{14}	1400,0	56,2
	2492,94	100,0.

Phloretin.

Das Phloretin, denn unter diesem Namen werde ich den vorher durch den Einfluss verdünnter Säuren erzeugten krystallisirten Körper untersuchen, ist weiss, krystallisirt in kleinen Blättchen, besitzt einen süssen Geschmack, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, nicht sehr löslich in siedendem, so wie in wasserfreiem Aether, in jedem Verhältnisse in Alkohol, Holzgeist und kochender krystallisirbarer Essigsäure löslich, woraus es sich in Gestalt kleiner, sehr glänzender krystallinischer Körner absetzt.

Bis zu 160° entweder allein oder in Berührung mit Bleioxyd erhitzt, verliert es kein Wasser. Bei 180° schmilzt es. Steigert man die Temperatur darüber, so wird es gänzlich zerstört.

Die concentrirten Säuren, welche nicht leicht Sauerstoff abtreten, lösen es alle, ohne es zu verändern, auf. Die concentrirte oder verdünnte Salpetersäure zerstört es, indem sie den nämlichen rothen Körper erzeugt, welchen die Wirkung derselben Säure auf das Phloridzin giebt. Die Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure. Beim Ausschlusse der Luft lösen es alle alkalische Auflösungen auf, ohne es zu verändern. Diese Auflösungen haben einen sehr deutlichen Zukkergeschmack. Beim Zutritte der Luft absorbiren diese Auflösungen den Sauerstoff derselben. Das Phloretin, das sie enthalten, wandelt sich in einen orangefarbigen Körper um, den ich nicht untersucht habe, von dem ich aber glaube, dass es derselbe ist, welcher durch die Wirkung der Basen der Luft und des Wassers auf das Phloridzin erzeugt wird.

Lässt man einen Strom Ammoniakgas über das Phloretin streichen, so wird dieses Gas schnell absorbirt, die Substanz

erhitzt sich, wird flüssig und behauptet sich in diesem Zustande so lange, als eine Absorption stattfindet. Wenn die Sättigung erfolgt ist, so wird die Substanz fest, ohne das geringste krystallinische Aussehen zu zeigen. In diesem Falle verliert das Phloretin kein Wasser, sondern nimmt 14,18 oder 13,5 p. C. Ammoniak auf, wie folgende Resultate beweisen:

0,550 Gr. Phloretin werden nach der Absorption zu 0,628 14,1.
0,600 - Phloretin werden nach der Absorption zu 0,681 13,5.

Berechnet man darnach das Atomgewicht des Phloretins, so findet man, dass es ungefähr gleich 1400 ist.

Giesst man concentrirtes Ammoniak auf Phloretin, so löst sich letzteres darin auf und fällt einige Augenblicke nachher in Verbindung mit ihm nieder. Dieser Niederschlag besteht aus kleinen glänzenden und gelben Körnern. Diese Verbindung, dem freien Zutritte der Luft ausgesetzt, verliert darin sein Ammoniak. Die Wärme treibt das letztere gleichfalls aus seiner wässerigen Auflösung. Diese Auflösung fällt die Mangansalze, Eisensalze, Zinksalze, Kupfersalze, Bleisalze, Silbersalze u. s. w.

Die Analyse des Phloretins lieferte mir folgende Resultate:

I. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,142 Gr. Wasser und 0,715 Gr. Kohlensäure.

II. 0,426 Gr. gaben 0,208 Gr. Wasser und 1,008 Gr. Kohlensäure.

III. 0,400 Gr. gaben 0,195 Gr. Wasser und 0,950 Gr. Kohlensäure.

Oder in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	65,9	65,4	65,7
Wasserstoff	5,2	5,4	5,4
Sauerstoff	28,9	29,2	28,9
	100,0	100,0	100,0.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{12} H_6 O_2$ überein. Aber das Atomgewicht, welches die Ammoniakverbindung giebt, beweist, dass es 4mal so gross sein muss, wenn man annimmt, dass dieses Salz ein doppelt-basisches sein würde, und die Erzeugung des Phloretins nöthigt, darin etwas weniger Wasserstoff anzunehmen.

Man würde also erhalten:

C_{48}	1836	66,2
H_{22}	137	4,9
O_8	800	28,9
	2773	100,0.

Diese Zahlen entsprechen den weiter oben angegebenen Analysen.

Das Bleiphloretinat gab mir folgende Resultate:

I. 0,300 Gr. durch Eingiessen einer Auflösung des basisch-essigsauren Bleioxydes in eine überschüssige Lösung von Ammoniakphloretinat bereitet und in einem Strome trockner Luft bei 140° getrocknet, gaben 0,276 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,278 Gr. anderes Salz gaben 0,260 Gr. schwefelsaures Bleioxyd.

0,702 Gr. von der vorigen Substanz, welche 0,219 organische Substanz darstellen, gaben 0,107 Gr. Wasser und 0,517 Gr. Kohlensäure. Oder in 100 Th.:

	I.	II.
Bleioxyd	67,9	68,7
Kohlenstoff	—	20,37
Wasserstoff	—	1,69
Sauerstoff	—	9,24
		100,00.

Diess stimmt so ziemlich mit der Formel überein:

$$C_{48}H_{22}O_8, 4PbO.$$

Wirklich sind:

C_{48}	1836,4	22,0
H_{22}	137,5	1,6
O_8	800,0	9,7
$4PbO$	5578,0	66,7
	8351,9	100,0.

Die geringere Menge Kohlenstoff, welche die Analyse giebt, hängt offenbar davon ab, dass das Bleisalz eine Spur Bleioxyd enthält. Wirklich giebt die Formel 66,8, während der Versuch 68,7 gab. Zieht man aber das Bleioxyd ab und berechnet die durch die vorige Analyse für die Menge im Salze enthaltener organischer Substanz gelieferten Data, so erhält man in 100 Th.:

Kohlenstoff	65,32
Wasserstoff	5,42
Sauerstoff	29,26
	100,00.

Diese Resultate stimmen mit der Formel der freien Substanz überein.

Es ist merkwürdig, dass das Phloretin bei seiner Verbindung mit dem Bleioxyde kein Wasser verliert.

Dasselbe bemerkt man bei dem Silbersalze. Auch gebe ich nur die folgende Analyse, um zu beweisen, dass diess wirklich seine Zusammensetzung sei. Der Mangel an Stabilität bei dem Silbersalze gestattete mir nicht, das Aequivalent des Phloretins dadurch zu bestimmen, da die Menge Silberoxyd immer verschieden war.

0,500 Silberphloretinat, durch Zersetzung von Ammoniakphloretinat vermittelst salpetersauren Silberoxydes erhalten, darauf gewaschen und im Finstern getrocknet, gaben 0,133 metallisches Silber.

0,475 Gr. von derselben Substanz, die demnach 0,340 organische Substanz darstellten, gaben 0,172 Gr. Wasser und 0,799 Kohlensäure. Diess giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	65,0
Wasserstoff	5,6
Sauerstoff	29,4
	100,0.

Diese Resultate stimmen mit der Analyse des freien Phloretins überein.

Wenn man jetzt die Formel des Phloridzins $C_{64}H_{42}O_{18}$ mit der des Phloretins $C_{48}H_{22}O_8$ vergleicht, so wird man bemerken, dass das Phloridzin unter dem Einflusse der Säuren Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, letztere in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, verliert.

Der directe Versuch gab Traubenzucker. Folgende Gleichung erklärt diese Erzeugung.

Getrocknetes Phloridzin. Phloretin.

$$\overbrace{C_{64}H_{36}O_{15}} = \overbrace{C_{48}H_{22}O_8} + C_{16}H_{14}O_7 \text{ oder } \tfrac{1}{2} \text{ Aequivalent wasserfreien Traubenzucker.}$$

Nimmt man an, dass der Zucker schon darin gebildet sei, so könnte man sagen, dass das getrocknete Phloridzin in der Reihe der Verbindungen des Traubenzuckers dem Bleisacharate $C_{48}H_{22}O_8$ entspräche und 2 At. Bleioxyd äquivalent sei.

Die Zersetzung des Phloridzins in Traubenzucker und Phloretin ist dadurch merkwürdig, weil dieses Resultat gewiss die

Vorstellung modificiren wird, die man sich von der Bildung des Zuckers in den Früchten gemacht hat. Wirklich glaube ich, dass die Frage gestattet ist, ob der in den Früchten vorkommende Zucker nicht durch die zersetzende Wirkung der Säuren entsteht, welche sich immer in den Früchten befinden, auf Substanzen, welche man bis jetzt noch nicht abgesondert dargestellt oder in dieser Beziehung untersucht hat.

Die Untersuchung über die Wirkung der Säuren und Basen auf einige neutrale organische Substanzen bestärkt diese Ansicht und dient selbst dazu, zu beweisen, dass diese Wirkungsart ziemlich allgemein ist. So hat Piria ganz kürzlich Traubenzucker und einen harzartigen Körper durch die Wirkung der Säuren auf das Salicin erhalten. So ist ferner die Gallussäure, welche Liebig dadurch erhielt, dass er Gerbstoff mit Säuren und Basen behandelte, das Resultat einer ähnlichen Zersetzung, und der Verlust an Kohle und Wasser, den er erleidet, dient zur Bildung von Zucker. Eben so könnte die von Frémy entdeckte Aesculinsäure zu der nämlichen Reihe von Körpern gezählt werden. Alles diess ist wahrscheinlich, allein es kann blos durch Versuche bewiesen werden.

Wirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin und die Phloretinsäure.

Verdünnte Salpetersäure löst, wie alle Säuren, das Phloridzin auf, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Jedoch wird es durch ein längeres Zusammensein mit dieser Säure zerstört.

Concentrirte Salpetersäure zerstört es augenblicklich unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, Kohlensäure und unter Erzeugung von Oxalsäure und einer sehr dunkelrothen Substanz. Diese Substanz, nach dem Waschen mit Wasser in einem Alkali aufgelöst und von Neuem aus der alkalischen Auflösung vermittelst einer Säure gefällt, ist die Phloretinsäure. Dieser Körper, welcher eine flohbraune Farbe besitzt, ist sammtartig und nicht krystallisirbar, lässt sich durch eine Hitze von 150° unter Erzeugung von Stickstoffoxydgas zerstören, ist im Wasser unlöslich, in Alkohol, Holzgeist und in den Alkalien löslich, in verdünnten Säuren aber unlöslich, auflöslich dagegen, ohne sich zu verändern, in concentrirter Schwefelsäure, der er eine blutrothe Farbe mittheilt. Concentrirte Salpetersäure zerstört ihn

nach langem Sieden, wobei sich Oxalsäure und eine Spur von einer bittern Substanz bildet, die man für Kohlenstickstoffsäure halten könnte.

Dieser Körper, mag er nun aus dem Phloridzin oder dem Phloretin bereitet werden, giebt bei der Analyse dieselben Resultate. Diese Resultate sind folgende:

I. 0,400 Gr. Substanz gaben 0,798 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

II. 0,463 Gr. derselben Substanz gaben 0,158 Gr. Wasser und 0,927 Gr. Kohlensäure.

III. 0,500 Gr. derselben Substanz, aus Phloretin bereitet, gaben 0,989 Gr. Kohlensäure und 0,170 Gr. Wasser.

IV. 0,653 Gr. gaben 32 Cubikcent. feuchten Stickstoff bei 11° C. und 0,754 M. Druck.

Dies giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,2	55,4	55,6
Wasserstoff	3,8	3,7	3,77
Sauerstoff	35,2	—	—
Stickstoff	5,8	—	—
	100,0.		

Hieraus ergiebt sich die Formel:

C_{48}	1836	55,1
H_{20}	125	3,7
N_2	177	5,3
O_{12}	1200	35,9
	3338	100,0.

Vergleicht man diese Formel mit der des Phloretins, so sieht man, dass jedes Atom Phloretin H_2 verliert und N_2O_4 aufnimmt, ganz der Substitutionstheorie gemäss.

So würde also die ursprüngliche Wirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin dieselbe sein, wie die der anderen Säuren. Die Oxalsäure und Phloretinsäure wären die Resultate der darauf folgenden Wirkung der Salpetersäure auf den Zucker und das Phloretin. Man würde erhalten:

$$\text{Phloridzin} = \begin{cases} \text{Zucker} = \text{Oxalsäure, Kohlensäure, Wasser.} \\ \text{Phloretin} = \text{Phloretinsäure.} \end{cases}$$

Oder:

$$\overbrace{C_{48}H_{22}O_8}^{\text{Phloretin.}} - H_2 + N_2O_4 = \overbrace{C_{48}H_{20}N_2O_{12}}^{\text{Phloretinsäure.}}.$$

Wirkung des Ammoniaks.

Wenn man krystallisirtes Phloridzin einem Strome Ammoniakgas aussetzt, so schmilzt es, absorbirt 11 bis 12 Procent von diesem Gase, und nach erfolgter Sättigung erstarrt es zu einem farblosen Körper.

Setzt man diesen Körper dem Zutritte trockner Luft aus, so zeigt sich keine Veränderung. Hat man aber die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt oder diese Zusammensetzung angefeuchtet, so bemerkt man alsdann, dass das Phloridzin eine dunklere Farbe annimmt, aus einer zeisiggelben geht sie in eine Orangefarbe, nachher in eine rothe, sodann in eine Purpurfarbe, endlich in eine dunkelblaue über. Während dieser Wirkung findet eine starke Absorption von Sauerstoff statt.

Unglücklicher Weise ist die Untersuchung dieses Körpers sehr schwierig, weil seine Bereitung eine ausserordentliche Genauigkeit erfordert.

Wenn diese blaue Masse, die man durch diese Wirkung erhalten hat, nimmer ein einziger Körper, oder wenn sie der einzige Körper wäre, der sich bilden könnte, so würde nichts leichter sein. Aber es entsteht, wie man bald sehen wird, aus der Zerstörung des blauen Körpers, welche durch dieselben Agentien bewirkt wird, die seine Bildung veranlassten, ein andrer. Es begegnete mir daher oft, dass ich den blauen Körper gänzlich verlor und nur das aus der Zersetzung dieses letzteren entstehende Product erhielt.

Diese Zerstörung ist unvermeidlich, wenn man sich statt atmosphärischer Luft reinen Sauerstoffgases bedienen will. Alsdann wird die blaue Substanz je nach dem Maasse, dass sie sich bildet, zerstört.

Wie dem auch sei, so will ich doch hier das Verfahren angeben, durch welches man sich dieselbe am sichersten verschaffen kann.

Ich brachte unter eine Glocke von ungefähr zehn Litr. eine Schale, welche die Auflösung eines Ammoniaksalzes enthielt, aus der ich nach Belieben Ammoniak sich entwickeln lassen konnte. Ueber diese Schale brachte ich abgesondert von einander so viel Tassen, als die Glocke fassen konnte. Ich bedeckte den Boden jeder Tasse mit etwas feuchtem Phloridzin. Ich setzte hierauf das Ganze in eine grosse mit Was-

ser angefüllte Schüssel, um die darin enthaltene Luft so feucht als möglich zu erhalten.

Als der Apparat auf diese Weise aufgestellt war, liess ich aus dem Ammoniaksalze vermittelst Stücken Kali's, welche ich darauf warf, sich Ammoniak entwickeln und liess ihn in diesem Zustande vierundzwanzig Stunden lang. Nach Verlauf dieser Zeit war die Oberfläche der in jeder Tasse enthaltenen Substanz schon in eine dicke und sehr dunkle Flüssigkeit verwandelt. Ich rührte alsdann das Ganze um, liess von Neuem Ammoniak sich entwickeln und den Apparat wieder vierundzwanzig Stunden lang stehen. So bietet nach einer vier- oder fünftägigen Wirkung, je nach der Temperatur der Luft und je nachdem die Masse mehr oder weniger umgerührt worden war, das Ganze das Aussehen eines sehr dicken und so dunkeln Syrupes dar, dass er schwarz zu sein scheint.

Diese Flüssigkeit ist, wie ich gleich anfangs angedeutet habe, keine einfache Auflösung eines einzigen Körpers. Sie enthält ausser freiem Ammoniak und dem neuen Farbstoffe unzersetztes Phloridzin. Es ist durchaus nothwendig, dass von dem letztern Körper noch etwas zurückbleibt; denn diess ist das einzige Mittel, welches ich entdecken konnte, um den Farbstoff gegen seine Zerstörung zu schützen.

Jedoch findet sich, ungeachtet aller getroffenen Vorsichtsmaassregeln, immer eine kleine Menge einer rothbräunlichen, bittern Substanz darin, die in Alkohol nicht sehr löslich ist, aber weit mehr als der blaue Farbstoff. Diese Substanz bildet sich vornehmlich an den Rändern der Tassen, und man bemerkt sie, wenn man den Apparat untersucht, nachdem die Wirkung eine gewisse Zeit gedauert hat. Dieses Product muss sorgfältig entfernt werden; denn hat es sich einmal mit der Masse vermengt, so ist es fast unmöglich, es gänzlich von dem Farbstoffe zu trennen.

Eine Untersuchung der Producte, die aus der erwähnten Wirkung entstehen, zeigte mir, dass der blaue Körper, welcher sich in der Substanz, so wie die Reaction sie giebt, befindet, von den mit ihm verbundenen Substanzen vermittelst concentrirten Alkohols abgeschieden werden könnte, wofern nur diese Masse nicht einen sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak enthält. Aus Furcht, die Substanz durch Hitze zu zerstö-

ren, setzte ich sie einige Zeit dem luftleeren Raume unter Schwefelsäure aus. Als dadurch der grösste Theil des Ammoniaks abgeschieden worden war, goss ich die mit einer geringen Menge Wasser verdünnte Substanz in einen grossen Ueberschuss von Alkohol und erhielt einen Niederschlag von der schönsten blauen Farbe. Durch diese erste Behandlung schied ich das Phloridzin ab, welches beigemischt war, weil es in Alkohol sehr löslich ist, so wie eine grosse Menge des extractförmigen Körpers, der, wie wir sahen, sich darin befindet.

Nachdem ich die Substanz filtrirt und mit einer neuen Menge Alkohol gewaschen hatte, presste ich sie zwischen Doppelbogen von Löschpapier. Darauf kochte ich sie mit einer neuen Menge fast wasserfreien Alkohols, um durch dieses Auflösungsmittel die letzten Spuren löslicher Substanzen zu entfernen. Diese Substanz, in ein wenig Aetzammoniakflüssigkeit aufgelöst und unter einer Glocke, welche Stücken Kali enthielt, abgedampft, zeigt die Eigenschaften eines festen, nicht krystallisirbaren Körpers, von einem bittern Ammoniakgeschmack, einer bläulichen Purpurfarbe, die einen kupfrigen Wiederschein hat, sich an trockner Luft nicht verändert und sehr löslich in kaltem Wasser ist, dem sie eine prächtige blaue Farbe ertheilt. Diese Auflösung lässt beim Erhitzen Ammoniak entweichen und giebt dabei einen rothen Niederschlag.

Letzterer ist in Alkohol, Holzgeist so wie in Aether unlöslich.

Der Wirkung der Hitze unterworfen, verliert er Wasser und Ammoniak. Chlor entfärbt ihn augenblicklich. Verdünnte Säuren fällen daraus eine so stark rothe Substanz, dass sie schwarz zu sein scheint. Concentrirte Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, lösen ihn auf, ohne ihn zu verändern, wobei er eine blutrothe Farbe annimmt; Alkalien entwickeln aus diesen Auflösungen Ammoniak und bleiben ganz roth, wenn das Ammoniak daraus vertrieben ist.

Bei Behandlung mit einer desoxydirenden Substanz verliert er augenblicklich seine Farbe und wird farblos. Schwefelwasserstoffsäure und schwefelwasserstoffsaures Ammoniak bewirken diese Reaction, unter gleichzeitigem Absetzen von Schwefel. Zinnoxydul, in Kali aufgelöst, entfärbt gleichfalls diesen Körper.

Die farblose Auflösung, dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt, absorbirt schnell Sauerstoff und nimmt ihre schöne blaue

Farbe wieder an. Wird die Auflösung mit Thonerde-Hydrat zusammengebracht, so wird sie gleichfalls entfärbt. Die Thonerde färbt sich blau und das Ammoniak wird frei.

Seine Auflösung fällt die Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze und lässt ein entsprechendes Ammoniaksalz zurück.

Ohne Zweifel ist diese Substanz ein Ammoniaksalz, das einen neuen Farbstoff, den ich Phlorizein nennen will, enthält.

Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,500 Kohlensäure und 0,170 Gr. Wasser.

0,400 Gr. von derselben Substanz gaben 22,37 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 16° und 0,759 M. Luftdruck.

II. 0,350 andre Substanz gaben 0,578 Gr. Kohlensäure und 0,198 Gr. Wasser.

0,479 Gr. von derselben Substanz gaben 28 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 19,5° und 0,764 M. Luftdruck.

III. 0,400 Gr. andre Substanz gaben 0,655 Gr. Kohlensäure und 0,224 Gr. Wasser.

Diess giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	46,1	45,7	45,0
Wasserstoff	6,2	6,2	6,2
Stickstoff	6,2	6,8	—
Sauerstoff	41,8	41,3	—
	100,0	100,0.	

Diese Resultate lassen sich durch folgende Formel darstellen:

C_{84}	2448,64	46,0
H_{50}	312,00	5,8
N_4	354,00	6,6
O_{22}	2200,00	41,6
	5314,64	100,0.

Diese Formel würde Phloridzin darstellen, mit dem verbunden wären $N_4 H_8 O_4$, wir werden aber sogleich veranlasst werden, sie etwas zu modificiren.

Phlorizein.

Der rothe Niederschlag, welchen die Säuren in der Auflösung des vorigen Körpers bewirken, ist das Phlorizein.

Folgendes Verfahrens habe ich mich bedient, um mir das Phlorizeïn für die damit angestellten Analysen zu verschaffen:

Nachdem ich vermittelst Alkohols das aus der Wirkung des feuchten Ammoniaks und der Luft auf das Phloridzin entstehende rohe Product gefällt und es sorgfältig mit demselben Auflösungsmittel gewaschen hatte, löste ich die Substanz in einer so kleinen Menge Wasser als möglich auf. Zu dieser Auflösung setzte ich tropfenweise mit Essigsäure angesäuerten Alkohol hinzu. Der sich bildende Niederschlag, mit immer concentrirterem Alkohol gewaschen, ist reines Phlorizeïn, oder zum wenigsten Phlorizeïn in dem möglich grössten Zustande von Reinheit.

Man muss sich wohl hüten, einen Ueberschuss von angesäuertem Alkohol zu der Auflösung zuzusetzen, aus der man das Phlorizeïn fällen will. Die Eigenschaften, welche ich sogleich angeben will, erklären den Grund davon hinlänglich.

Das Phlorizeïn ist fest, nicht krystallisirbar. Sein Aussehen ist je nach dem Zustande, in dem es untersucht wird, verschieden. Als Masse hat es das Aussehen eines rothen Harzes, mit glänzendem Bruche, von dem dünne Splitter durchsichtig sind und die Farbe des Sandelholzes haben. Als Pulver ist es nicht so dunkel und gleicht völlig dem Orceïn, das Robiquet durch die Wirkung derselben Agentien auf Orcin erzeugt hat.

Es hat einen etwas bittern Geschmack. Der Wirkung des Feuers unterworfen, wird es zerstört, ohne weder zu schmelzen noch sich zu verflüchtigen. Kochendes Wasser löst es auf, wobei sich dasselbe roth färbt; kaltes Wasser löst es weit weniger als siedendes auf.

Alkohol, Holzgeist und Aether färben sich kaum, wenn man sie auf dasselbe wirken lässt.

Chlor zerstört es augenblicklich. Die Wirkung der Säuren auf dasselbe ist nach dem, was wir vom Ammoniakphloridzat gesagt haben, bekannt.

Der Wirkung der Alkalien beim Zutritte der Luft unterworfen, verliert es nach und nach seine rothe Farbe und wandelt sich in eine bräunliche Substanz um.

Seine Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,334 Gr. gaben 0,592 Gr. Kohlensäure und 0,170 Gr. Wasser.

0,331 Gr. gaben 14,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 18° und 0,759 M. Luftdruck.

II. 0,250 Gr. gaben 0,442 Gr. Kohlensäure.

0,426 Gr. gaben 20 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 18° und 0,765 M. Luftdruck.

III. 0,305 Gr. gaben 0,160 Gr. Wasser und 0,533 Gr. Kohlensäure.

0,405 Gr. gaben 18 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 15° C. und 0,750 M. Luftdruck.

IV. 0,354 Gr. gaben 0,185 Gr. Wasser und 0,930 Gr. Kohlensäure.

V. 0,302 Gr. gaben 0,153 Gr. Wasser und Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	48,0	48,8	48,1	49,2	—
Wasserstoff	5,6	?	5,8	5,7	5,6
Sauerstoff	41,4	—	41,0	—	—
Stickstoff	5,0	5,4	5,1	—	—
	100,0	—	100,0	—	—

Diese liessen sich durch Phloridzin darstellen, das $N_6 H_6 O_6$ aufgenommen hätte, gemäss der Theorie Dumas's für das Orcein. Man würde daher wirklich erhalten:

C_{128}	4897	48,0
H_{90}	562	5,5
N_6	531	5,1
O_{42}	4200	41,4
	101,90	100,0.

Um diese Formel zu bestätigen, verband ich Phlorizëin mit Silberoxyd, indem ich das Ammoniakphlorizeat mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Der erhaltene blaue Niederschlag, nicht mit Wasser gewaschen, weil dieses ihn zersetzt, sondern so sehr als möglich ausgepresst, um das sich bildende salpetersaure Ammoniak, und das salpetersaure Silberoxyd, das sich im Ueberschusse darin befinden könnte, daraus zu entfernen, und bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, macht ein wirkliches Sibersalz von schwarzer Gagatfarbe aus.

Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,40 Gr. gaben 0,091 Gr. metallisches Silber.

0,400 Gr. gaben 0,162 Gr. Wasser und 0,551 Gr. Kohlensäure.

II. 0,400 Gr. gaben 0,087 Gr. metallisches Silber.

0,400 Gr. gaben 0,159 Gr. Wasser und 0,541 Gr. Kohlensäure.

III. 0,120 gaben 0,026 Gr. metallisches Silber.

0,381 Gr. gaben 0,135 Gr. Wasser und Kohlensäure.

IV. 0,367 Gr. gaben 0,132 Gr. Wasser und Kohlensäure.

I. 0,351 Gr. gaben 12,15 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 16° C. und 0,864 M. Luftdruck.

II. 0,293 Gr. gaben 10,625 Cubikcentimeter feuchtes Stickstoffgas bei 15° und 0,765 M. Luftdruck.

Diese verschiedenen Resultate geben in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Silberoxyd	24,4	23,5	23,2	—
Kohlenstoff	38,1	37,4	—	—
Wasserstoff	4,4	4,3	3,9	4,0
Stickstoff	4,2	4,3	—	—
Sauerstoff	28,9	30,5	—	—
	100,0	100,0	—	—

Diess stimmt so ziemlich mit folgender Formel überein:

C_{128}	4897	38,1
H_{86}	537	4,1
N_6	531	4,1
O_{40}	4000	31,1
$2AgO$	2903	22,6
	12868	100,0.

Andrerseits stimmen die durch die Analyse des Bleiphlorizeates, welches durch Zersetzung des Ammoniakphlorizeates vermittelst des dreifach-basischen essigsauren Bleioxydes bereitet war, erhaltenen Resultate ganz mit dieser Formel überein. Folgendes sind die Resultate:

I. 0,500 Gr. bei 135° im trocknen luftleeren Raume getrocknet gaben 0,211 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,529 Gr. gaben 0,222 schwefelsaures Bleioxyd.

Diess giebt:

	I.	II.
Bleioxyd	30,55	30,87.

Diess stimmt mit folgender Formel überein:

$$C_{128}\ H_{86}\ N_6\ O_{39},\ 3PbO.$$

Denn:

C_{128} H_{84} N_6 O_{39}		9853,2	
	3PbO	4183,5	29,8
		14036,7.	

Fasst man die verschiedenen Resultate zusammen, so erhält man:

C_{128} H_{86} N_6 O_{40} + $2H_2O$	freies Phlorizeïn
C_{128} H_{86} N_6 O_{40} + 2AgO	Silberphlorizeat.
C_{128} H_{84} N_6 O_{39} + 3PbO	Bleisalz.
C_{128} H_{90} N_6 O_{42} + N_2 H_6, H_2O	Ammoniaksalz.

Die Chemiker werden begreifen, mit welcher Zurückhaltung ich diese Formeln vorschlagen muss. Sie werden mir die Schwierigkeiten eines Gegenstandes zu gute halten, den ich bei meinem ersten Auftreten nicht gewählt haben würde, wenn ich nicht, indem ich zur Entdeckung des Phloridzins beitrug, gewissermaassen die Verbindlichkeit auf mich genommen hätte, seine Eigenschaften darzulegen.

Ich habe mich verbindlich gemacht, in dieser Abhandlung die Analysen durch so zu sagen rohe Formeln darzustellen. Wenn diese später einige Modificationen erleiden, so darf ich hoffen, dass die Sorgfalt, welche ich auf Ausführung der Analysen selbst verwendete, sie vor jeder bedeutenden Veränderung bewahren wird.

Wirkung der Alkalien.

Die Alkalien befördern die Auflösung des Phloridzins ohne dass es dabei verändert wird. Diese Auflösungen sind ganz blassgelb und erhalten sich sehr lange, wenn man sie vor dem Zusammentreffen mit Sauerstoff bewahrt. Es war hinreichend, eine Säure in eine acht Monate zuvor bereitete Auflösung zu giessen, um krystallisirtes Phloridzin zu fällen. Eine kochende Kaliauflösung von 45° B. scheint wie die Säuren zu wirken, indem sie den Zucker in eine schwarze Säure umwandelt.

Die Auflösungen der Alkalien befördern nicht allein die des Phloridzins, sondern letzteres befördert auch die Auflösung der Basen. Setzt man Phloridzin zu Kalkmilch, so verschwindet diese nicht allein, sondern man bemerkt noch, dass sich zugleich eine grosse Menge Kalk aufgelöst hat. Dampft man

diese Auflösung schnell im luftleeren Raume ab, so erhält man eine gelbe krystallinische Masse. Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 1,246 Substanz gaben 0,457 schwefelsauren Kalk.

II. 1,500, die durch Fällen einer Auflösung von Kalkphloridzat, welche einen Ueberschuss von Phloridzin enthielt, vermittelst Alkohols erhalten wurden, gaben 0,540 schwefelsauren Kalk.

	I.	II.
Kalk, p. C.	15,2	14,9.

Diess entspricht einer doppelt-basischen Verbindung von bei 106° getrocknetem Phloridzin. Daher ergiebt sich:

C_{64} H_{36} O_{15}	4173,6	
2CaO	712,0	14,6
	4885,6.	

Das Kalkphloridzat besitzt, wie das Kalksacharat, die Eigenschaft, eine sehr beträchtliche Menge Kupferoxydhydrat aufzulösen. Ich habe diese Verbindung nicht untersucht.

Eben so wie Kalk verbinden sich auch Baryt und Strontian mit dem Phloridzin.

Man erhält das Barytphloridzat von einer sehr constanten Zusammensetzung, wenn man eine Auflösung von Phloridzin in Holzgeist durch eine Auflösung des Baryts in Holzgeist fällt. Der erhaltene Niederschlag, mit Holzgeist gewaschen, schnell ausgepresst und ohne Luftzutritt getrocknet, macht das Barytsalz aus. Dieses so bereitete Salz hält immer etwas Holzgeist zurück.

Seine Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,320 gaben 0,147 schwefelsauren Baryt.

II. 1,000 — 0,458 — — —

III. 0,922 — 0,420 — — —

IV. 0,700 des vorigen, welche 0,491 organische Substanz darstellen, gaben 0,260 Wasser und 1,035 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Baryt	30,19	30,05	29,8	—
Kohlenstoff	—	—	—	58,34
Wasserstoff	—	—	—	5,8
Sauerstoff	—	—	—	35,8
				100,0.

Diess stimmt mit der Analyse des getrockneten Phloridzins überein und hinsichtlich des Baryts mit der Formel:

$C_{84}H_{36}O_{15}$	4173,6	
$2BaO$	1913,7	31,1
	6087,3.	

Wenn man die Auflösungen der alkalischen Phloridzate der Luft aussetzt, so absorbiren sie schnell den Sauerstoff derselben. Vorher gelb, werden sie alle rothbräunlich. Die Auflösungen, welche eine starke alkalische Reaction besitzen, verlieren sie fast ganz. Bei dieser Reaction bildet sich Kohlensäure, Essigsäure und ein rothbräunlicher Farbstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Elemente, welche sich unter dem Einflusse der Säuren in Zucker umwandeln, sich in Essigsäure verwandeln und das Phloretin in diese bräunliche Substanz. Uebrigens bildet sich dieselbe Substanz auch, wenn man das Phloretin dem Zutritte der feuchten Luft und eines Alkali's aussetzt.

Diese Wirkung dient auch, das zu beweisen, was wir im Anfange bereits erwähnt haben, dass nämlich die Alkalien auf das Phloridzin wie die Säuren wirken.

XL.

Ueber Phloridzin und Salicin.

Von

G. J. MULDER.

(Aus dem *Bullet. de Néerlande* vom Verf. mitgetheilt.)

Hr. de Koninck, Petersen und Erdmann haben abweichende Resultate über die Zusammensetzung des Phloridzins mitgetheilt.

	Phloridzin nach de Koninck.	Petersen.	Erdmann.
Kohlenstoff	50,905	56,955	57,67
Wasserstoff	5,565	5,826	5,69
Sauerstoff	43,526	37,219	36,64.

De Koninck berechnet $C_{14}H_{18}O_9$, Petersen $C_4H_5O_2$, Erdmann $C_{15}H_{18}O_7$. Nach de Koninck hält es 7 p.C. Wasser, und 57,26 Bleioxyd verbinden sich mit 42,74 wasserfreiem Phloridzin.

Ich habe vor einiger Zeit mich mit dem Phloridzin und gleichzeitig mit dem Salicin beschäftigt, das dem Phloridzin sehr nahe steht, aber meine Versuche wurden unterbrochen.

Piria hat Analysen des Salicins veröffentlicht, welche für die Zusammensetzung des krystallisirten Productes geben $C_{21}H_{24}O_9 + 2Aq$, während die Bleiverbindung $C_{21}H_{24}O_9 + 3PbO$ enthalten würde. Diese Anomalie ist jedenfalls auffallend; dennoch glaube ich, dass sie der richtige Ausdruck der Zusammensezzung des Phloridzins ist. Ich werde meine früheren Versuche mittheilen, welche eine sehr einfache Beziehung zwischen Salicin und Phloridzin nachweisen.

Salicin.

Bei Untersuchung des sehr schönen Salicins von Leroux erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,384 geschmolzenes Salicin gaben 0,762 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

2) 0,594 dieses Salicins, bei 100° in einem Luftstrome getrocknet, gaben 1,190 Kohlensäure und 0,337 Wasser.

Diess giebt:

Mulder.		Pelouze, Gay-Lussac u. Liebig.	At.	Berechnet nach Piria (At.: 2879,7).
1.	2.			
55,13	55,40	55,49	21	55,73
6,19	6,30	6,38 (?)	28	6,07
38,68	38,30	38,13	11	38,20.

Phloridzin.

100 an der Luft getrocknetes Phloridzin verloren, 7,89 Wasser in einem Strome von 100° warmer Luft. Berechnet man diess als 2 At. Wasser, so ist das Atomgewicht des wasserfreien Phloridzins 2628.

100 dieser Substanz verloren beim Schmelzen, 7,74 At. 2682. Bei 100° und beim Schmelzen, das einige Grade darüber erfolgt, verliert also das Phloridzin dieselbe Menge Wasser. Eine wässerige Auflösung von Salicin wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. 0,375 des Niederschlages gaben 0,233 Bleioxyd. Das Atomgewicht des Phloridzins, nach $Ph + 3PbO$ berechnet, ist 2550.

1) 0,334 an der Luft getrocknetes Phloridzin gaben 0,647 Kohlensäure und 0,182 Wasser.

2) 0,396 Phloridzin gaben 0,773 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

Diess giebt:

	1)	2)	At.	Ber.	At.
Kohlenstoff	53,56	53,98	21	53,65	2992,2
Wasserstoff	6,06	6,12	30	6,26	
Sauerstoff	40,38	39,90	12	40,11.	

1) 0,467 geschmolzenes Phloridzin gaben 0,969 Kohlensäure und 238 Wasser.

2) 0,431 derselben Substanz gaben 0,896 Kohlensäure.

3) 0,199 — — — 0,414 — und 0,104 Wasser.

In 100 Th.:

	1)	2)	3)	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,37	57,48	57,53	21	58,00
Wasserstoff	5,66		5,81	26	5,86
Sauerstoff	36,97		36,66	10	36,14
Atomgew.	2767,2.				

Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Resultate ableiten:

	Phloridzin u. Salicin in der Bleiverbind.	Phloridzin b. 100° u. geschmolzenes Phloridzin.	Kryst. u. geschmolzenes Salicin.	Kryst. Phloridzin.
Kohlenstoffatome	21	21	21	21
Wasserstoffatome	24	26	28	30
Sauerstoff	9	10	11	12.

Das Salicin ist demnach krystallisirtes Phloridzin minus 1 At. Wasser. Es verliert eben so, wie das Phloridzin, alles Wasser, indem es sich mit Bleioxyd verbindet. Das Salicin unterscheidet sich vom Phloridzin dadurch, dass das erstere kein Wasser beim Schmelzen verliert, während das zweite 2 At. verliert, um sich in einen Körper zu verwandeln, der 1 At. Wasser weniger zurückhält als das geschmolzene Salicin, aber noch mit At. Wasser verbunden bleibt. Es war demnach sehr interessant, zu versuchen, ob sich das Phloridzin in Salicin oder umgekehrt werde umwandeln lassen. Ich erhitzte deshalb Salicin und Phloridzin mit Bleioxyd und Wasser, dampfte ab und trocknete die Masse bei 140°. Die Substanzen wurden mit Wasser angerührt und das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt. Nach dem Verdampfen des Wassers wurden die gebildeten Krystalle an der Luft getrocknet. Die Krystalle des Salicins glichen den ursprünglich angewandten gänzlich. 6,490

Gr., bei 140° getrocknet, verloren nur 0,005 hygroskopisches Wasser. Der erhaltene Körper hatte alle Eigenschaften des Salicins. Das Salicin verwandelt sich demnach nicht in Phloridzin, sondern nimmt wieder 2 At. Wasser auf, wenn man das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, um damit $C_{21} H_{28} O_{11}$ zu bilden.

Das aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoffgas abgeschiedene krystallisirte Phloridzin wurde bei 140° getrocknet. 0,290 verloren 0,023 oder 7,88 p. C. Das Phloridzin hatte sich also nicht in Salicin verwandelt. Auch besass es alle vorherigen Eigenschaften.

Obgleich diese Resultate genügten, unterwarf ich doch das mit Bleioxyd behandelte Salicin und das eben so behandelte Phloridzin der Analyse.

1) 0,270 geschmolzenes Salicin gaben 0,538 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

2) 0,261 geschmolzenes Phloridzin gaben 0,547 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

	1)	2)
Kohlenstoff	55,10	57,93
Wasserstoff	6,25	5,62
Sauerstoff	38,65	36,45.

Das vom Bleioxyd getrennte Salicin hat also von Neuem 2 At. Wasser aufgenommen, das Phloridzin dagegen 3 At., während nach der Natur dieses Körpers blos 2 At. bei der Schmelzung entwichen. Es lassen sich also die beiden Körper auf diesem Wege nicht in einander umwandeln.

Späterer Zusatz.

Nachdem ich vorstehende Resultate erhalten hatte, wurde ich mit einer vorläufigen Nachricht über die Untersuchungen von Stass, das Phloridzin betreffend, bekannt, aus welchen hervorzugehen schien, dass Stass mehrere dem Salicin und Phloridzin gemeinschaftliche Eigenschaften fand.

Bei Aufsuchung von Vergleichungspuncten zwischen den beiden Substanzen fand ich noch folgende.

Der ölartige Körper, welchen Piria Salicylhydrür genannt hat und den ich auf die von ihm angegebene Weise erzeugte, indem ich Salicin mit doppelt-chromsaurem Kali und

verdünnter Schwefelsäure destillirte, bildet sich nicht, wenn man das Phloridzin auf dieselbe Weise behandelt.

Andererseits erzeugen Salicylhydrür und Phloridzin dieselbe Reaction auf die Eisensalze. Setzt man Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd zu den wässerigen Auflösungen des Phloridzins und Salicylhydrürs, so wird dieselbe sehr schöne rothviolette Farbe erzeugt, welche in den beiden Flüssigkeiten beim Zusetzen von Ammoniak verschwindet. Das Salicylhydrür hat nach Piria die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$, welches gleich ist $2(C_7H_6O_2)$. Das Phloridzin besteht aus $3(C_7H_8O_3+Aq)$ Zieht man 6 At. Wasser von dem Phloridzin ab, so erhält man $3(C_7H_6O_2) = 1\frac{1}{2}$mal Salicylhydrür.

Behandelt man endlich das Salicin mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 10°, so färbt es sich kirschroth. Setzt man Wasser hinzu, so verschwindet die Farbe gänzlich. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man das Phloridzin bei ungefähr 30° mit Schwefelsäure behandelt und sogleich Wasser hinzusetzt. Wenn man aber das Salicin bei dieser Temperatur (30°) mit Schwefelsäure behandelt, so wandelt es sich in Rutilin um, und wenn nachher Wasser zugesetzt wird, so wird dadurch die rothe Farbe nicht verändert. Endlich zeigt das Phloridzin die letzte Erscheinung, wenn man es bei 60—70° mit Schwefelsäure behandelt.

Kurz, das Phloridzin bleibt bei 10° in concentrirter Schwefelsäure farblos, bei 30° aber nimmt es die Kirschfarbe an, welche beim Zusetzen von Wasser verschwindet; bei 60—70° verwandelt es sich in Rutilin. Das Salicin nimmt bei 10° die Kirschfarbe an, welche durch Zusetzen von Wasser verschwindet, und bei 130° wandelt es sich in Rutilin um.

Das Salicin wandelt sich unter dem Einflusse der Luft und des Ammoniaks nicht in die schöne Substanz um, welche Stass unter den nämlichen Umständen aus dem Phloridzin erzeugte und die er *Phlorizein* nannte.

XLI.

Ueber das Zimmtöl und das Phloridzin.

Von

G. J. MULDER.

(Aus einem Schreiben an R. F. Marchand.)

— — Aus Ihrem letzten Schreiben ersehe ich, dass Sie in diesem Augenblicke mit einer Untersuchung über die flüchtigen Oele beschäftigt sind; eine Reihe von Producten, welche aus der Einwirkung der Säuren auf das Cassiaöl hervorgegangen sind (welches in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Zimmtöle völlig übereinkommt) und von denen ich Ihnen in meinem vorigen Briefe schrieb, veranlasst mich, Ihre Aufmerksamkeit auf diesen Punct zu richten. — —

Ein altes Cassiaöl gab mir 2 Harze $C_{12}H_{10}O_1$ und
$C_{15}H_{15}O_2$ und
Zimmtsäure $C_{18}H_{14}O_3$ und

endlich ein Oel, welches weniger Wasserstoff enthielt, als Sie und ich in dem Zimmtöle gefunden haben *). Setzen wir für den Augenblick dieses Oel bei Seite, so haben wir:

*) Hr. Mulder hatte die grosse Freundschaft gehabt, mir eine bedeutende Quantität Zimmtöl, welches er selbst destillirt hatte, zu übersenden; begierig, die Zusammensetzung dieses Oeles zu untersuchen, welche von Dumas und Peligot anders als von den holländischen Gelehrten angegeben wird, verbrannte ich das *vollkommen wasserfreie* Oel mit Kupferoxyd und erhielt aus 0,41 Gr. Substanz 1,213 Gr. Kohlensäure und 0,269 Gr. Wasser. Diess beträgt 81,80% C und 7,30% H. Hr. Mulder hatte im Mittel von 19 sehr gut übereinstimmenden Analysen 81,99% C und 7,29% H gefunden. Beide Resultate stimmen genau mit der Formel $C_{20}H_{20}O_2$. Diese giebt nämlich 81,92 C, 7,36 H, 10,72 O. Aus einem Schreiben des Hrn. Mulder ersehe ich, dass Hr. Liebig ihm mitgetheilt hat, völlig ähnliche Zahlen bei der Zerlegung des Zimmtöles erhalten zu haben. Dumas und Peligot nehmen die Formel $C_{18}H_{16}O_2$ an, welche im Kohlenstoffe dieselbe Zahl giebt, aber bedeutend im Wasserstoffe abweicht: 82,1 C, 5,9 H, 12,6 O; sie betrachten das Zimmtöl ganz analog dem Bittermandelöle, als Cinnamylwasserstoff, die Zimmtsäure analog der Benzoësäure. Sowohl die angeführten Analysen als die fremden Stoffe, welche sich bei der Oxydation des Zimmtöles bilden, erweisen die Unhaltbarkeit dieser Hypothese.

R. F. Md.

$$C_{12}H_{10}O_1 + 2C_{15}H_{15}O_2 + C_{18}H_{14}O_3 + 6H_2O = C_{60}H_{66}O_{14},$$

oder 3 At. Zimmtöl ($C_{20}H_{22}O_2$) + 8 At. Sauerstoff aus der Luft.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das frisch bereitete Cassiaöl in 2 Harze, $C_{30}H_{30}O_1$ und $C_{15}H_{15}O_1$. Es bildet sich dabei kein anderer Körper; man hat also

$$C_{30}H_{30}O_1 + C_{30}H_{30}O_2 = C_{60}H_{66}O_6 - 3H_2O.$$

Die Schwefelsäure trennt also das Hydratwasser von $20(CH) + O$; oder $C_{20}H_{22}O_2$.

Die Chlorwasserstoffsäure erzeugt 2 andere Harze, wenn man sie auf frisches Cassiaöl einwirken lässt, $C_{20}H_{16}O_1$ und $C_{14}H_{12}O_1$. Ausserdem bildet sich ein flüchtiges Product, welches mir bis jetzt noch entgangen ist.

Die feste und weisse Verbindung der Salpetersäure mit dem Casiaöl ist ohne Zweifel $C_{18}H_{18}N_2O_7$. Ich will für den Augenblick diese Verbindung nicht interpretiren; sie giebt mit Wasser ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung hat, die Dumas und Peligot dem Zimmtöle zuschreiben, $C_{18}H_{16}O_2$, und welches sich durch mehrere Eigenschaften von dem Zimmtöle unterscheidet. Es ist dasselbe Oel, welches sich durch langen Einfluss der Luft auf das Zimmtöl bildet. Wird die salpetersaure Verbindung in concentrirte Schwefelsäure gebracht, so giebt sie 4 At. Wasser ab und liefert Zimmtsäure.

Rauchende Salpetersäure giebt Benzoylwasserstoff, wenn man mit kleinen Quantitäten operirt; mit grösseren Quantitäten ein rothes Harz. Ammoniak bildet mit Cassiaöl 2 harzähnliche Körper und ein Oel, welches durchaus den Geruch des Muscatöles hat. Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das Zimmtradical (*Radical cinnamomique*) sehr lose gebunden ist. — — —

Ich glaube mehr und mehr, dass Ihre Analyse des Phloridzins vollkommen genau ist. Wenn Sie das Phloridzin bis zu 235° erhitzen, so würde es einen schönen rothen Körper liefern, $C_{14}H_{14}O_5$. Es verliert dabei genau die Quantität Wasser, welche Ihre, Erdmann's und meine Analysen erfordern; nämlich 16,3—16,7%, das (krystallisirte) Phloridzin zu $C_{21}H_{30}O_{12}$ berechnet.

Dieser rothe Körper verbindet sich mit der Schwefelsäure und giebt dann Salze, welche zusammengesetzt sind aus:

$C_{14}H_{14}O_5$, SO_3 + CoO, SO_3, z. B. das Kalksalz und eine Wassermenge, welche der organischen Verbindung angehört; bei 130° 1 At. Das Kalksalz entsteht, wenn man Salicin oder Phloridzin in Schwefelsäure schüttet und die Säure mit Kreide sättigt. Das Kalksalz ist auflöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —

Rotterdam, den 6. Juni 1839.

XLII.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins.

Hr. Prof. Otto zu Braunschweig hat das Salicin genau mit denselben Resultaten analysirt, welche Marchand und ich erhalten hatten (*Ann. d. Pharm. Bd. XXIX, p. 294*). Im Mittel aus 4 Analysen erhielt er fast absolut dieselben Zahlen, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Otto. Mittel aus 4 Versuchen.	Erdmann u. Marchand. Mittel aus 5 Versuchen.
C	54,87	54,87
H	6,31	6,33.

Für das Phloridzin fand er übereinstimmend mit unseren Versuchen:

C	57,73 — 57,48
H	5,66.

Als Hr. Prof. Otto vor Kurzem hier anwesend war, benutzten wir die Gelegenheit, gemeinschaftlich eine Analyse des Salicins auszuführen und bedienten uns dabei einer Modification des von den Herren Mitscherlich und Hess angewandten Verfahrens, dessen ich mich seit einiger Zeit mit Vortheil zur Analyse schwer verbrennlicher Körper bediene und bei welchem durch die Verbrennungsröhre während und nach der Verbrennung ein Strom von trockenem Sauerstoffgase geleitet wird.

0,8505 käufliches Salicin, durch Umkrystallisiren gereinigt, gaben 1,700 Kohlensäure oder 0,5005 Wasser, oder:

C	55,2
H	6,5.

Die Wasserstoffbestimmung wurde ungenau, indem das angewandte Kupferoxyd zur Verbrennung einer chlorhaltigen Substanz gedient hatte und etwas Chlorkupfer in die Chlorcalciumröhre übergeführt worden war.

Seitdem hat Hr. Prof. Otto noch 3 Analysen vom Salicin ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

1) 0,746 Salicin gaben:

1,490 Kohlensäure = 0,41995 C.

0,430 Wasser = 0,04777 H.

2) 0,7265 Salicin gaben:

1,452 Kohlensäure = 0,401488 C.

0,418 Wasser = 0,046398 H.

3) 0,7305 Salicin gaben:

1,460 Kohlensäure = 0,4037 C.

0,422 Wasser = 0,0469 H.

Diese Analysen geben in 100 Th.:

	1)	2)	3)
C	55,27	55,26	55,26
H	6,39	6,38	6,41
O	38,34	38,36	38,33.

Diese Versuche stimmen sehr genau mit denen der HHrn. Piria und Marchand (s. *d. folgende Abhandl.*) überein und können zur Berichtigung der früher erhaltenen Resultate dienen.

Erdmann.

XLIII.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins und Phloridzins.

Von

R. F. MARCHAND.

(Aus einem Schreiben an Hrn. Mulder in Rotterdam.)

— — — Ihre beiden letzten Briefe haben mich veranlasst, die Analyse des Salicins und Phloridzins noch einmal zu wiederholen. Ich habe alle Analysen, von denen ich zu Ihnen hier spreche, nach der Hess'schen Methode ausgeführt *). Dieselbe ist bequem und giebt ungemein sichere Resultate. Ich gestehe, ich bin durch den Kohlenstofffehler, welchen meine früheren Analysen zeigen, überrascht. Das Salicin, glaubte ich, gehöre zu den leicht verbrennlichen Substanzen, so dass selbst bei schlechter Mischung und unvorsichtig geleiteter Verbren-

*) Journ. B. 17. p. 98.

nung nicht leicht ein bedeutender Fehler entstehen könne. Noch mehr indessen bin ich erstaunt, dass Hr. Otto in Braunschweig so vollkommen gleiche Resultate wie ich und Erdmann erhielt. Wir stimmten in der That so genau überein, dass man in allen anderen Fällen mit der grössten Sicherheit die theoretische Formel daraus herzuleiten sich berechtigt halten würde. Die Resultate Ihrer Analyse sowohl als die anderweitigen Zerlegungen, denen Sie das Salicin unterworfen haben, beweisen, dass für die krystallisirte Verbindung allein die Formel $C_{21}H_{28}O_{11}$ passt. Es ist diess die Formel, welche Hr. Piria seinen übrigen Untersuchungen zu Grunde legt. — Zu allen früheren Analysen, welche ich mit Erdmann angestellt habe, wurde Salicin verwandt, welches wir im Handel erhielten; nur einmal benutzten wir selbst bereitetes. Diess gab einen höheren der angeführten Formel entsprechenderen Kohlenstoffgehalt als die anderen Proben, was wir damals einem anderen Umstande zuzuschreiben geneigt waren *). Ich glaube, dass alle Fehler, welche Otto sowohl als Erdmann und ich bei der Analyse des Salicins erfahren haben, allein von unreinem Präparat herrührten. Um diese zu umgehen, verschaffte ich mir Salicin, welches ich als vollkommen rein betrachten konnte. Ich erhielt es durch die Güte des Hrn. Dr. C. Erdmann hier in Berlin, der es mit der grössten Sorgfalt nach einer von ihm aufgefundenen Methode dargestellt hatte.

Von diesem Salicin verbrannte ich im Hess'schen Apparate 0,368 Gr. Diese gaben:

0,739 Gr. Kohlensäure.
0,206 - Wasser.

Diess sind: 55,52% C. und 6,22% H.

Ferner gaben 0,562 Gr. Salicin:

0,120 Gr. Kohlensäure.
0,311 - Wasser.

Diess sind: 55,10% C. und 6,14% H.

Sie sehen, diese Resultate, mit einem reinen Material und aller möglichen Vorsicht erhalten, stimmen mit den Ihrigen vollkommen überein. Durch eine briefliche Mittheilung erfahre ich so eben vom Prof. Erdmann, dass er mit Otto bei dessen

*) Journ. B. 15. S. 304.

letztem Aufenthalte in Leipzig gleichfalls eine Analyse des Salicins angestellt habe, welche 55,2% C. ergab. Es steht also fest, dass $C_{21}H_{28}O_{11}$ die Formel für das krystallisirte Salicin sei. Das Atomgewicht habe ich nicht weiter zu bestimmen gesucht.

Ich bin es dem Hrn. Piria schuldig, meine Behauptung, seine Formel beruhe auf einem Irrthume, zurückzunehmen; ich werde es daher nicht versäumen, diese Analysen öffentlich mitzutheilen.

Auch mit der Zerlegung des Phloridzins habe ich mich von Neuem beschäftigt. — Sehr schönes weisses krystallisirtes Phloridzin wurde sehr lange im trocknen Luftstrome bei 100° getrocknet. Es verloren dabei 0,629 Gr. Phloridzin 0,0485 Gr. Wasser = 7,7%. Diess entspricht 2 At. Wasser bei einem Atomgewicht des wasserfreien Phloridzins von 2700. Bis zu 150° erwärmt, verliert es nichts mehr. Erst später, wenn das Rutilin gebildet wird, tritt ein neuer Wasserverlust ein. Die Analyse des krystallisirten Phloridzins gab mir folgende Zahlen:

0,521 Gr. lieferten:

1,007 Gr. Kohlensäure.

0,295 - Wasser.

Diess sind 53,44% Kohlenstoff, 6,30% Wasserstoff.

0,355 Gr. lieferten:

0,685 Gr. Kohlensäure.

0,203 - Wasser.

Diess sind 53,35% Kohlenstoff, 6,35% Wasserstoff.

Ausserdem verbrannte ich bei 120° getrocknetes geschmolzenes Phloridzin.

0,36 Gr. lieferten:

0,751 Gr. Kohlensäure.

0,191 - Wasser.

Diess sind 57,64% Kohlenstoff, 5,88% Wasserstoff.

Die Formel $C_{21}H_{26}O_{10}$ entspricht dieser letzten Analyse und $C_{21}H_{30}O_{12}$ der ersteren. 7,52 Wasser sind 2 At.

Ueber die Formel kann seit der Entdeckung des Rutilins kein Zweifel mehr sein, denn es leuchtet ein, dass

2 Phloridzin $= 2(C_{21}H_{26}O_{10}) = C_{42}H_{52}O_{20}$

3 Rutilin $= 3(C_{14}H_{14}O_5) = C_{42}H_{42}O_{15}$

5 Wasser $H_{10}O_5$.

Der innige Zusammenhang des Salicins und Phloridzins, der nicht allein auf der Formel beruht, tritt durch die Bildung des Rutilins aus dem ersteren noch deutlicher hervor.

Nachschrift.

Man würde keinen Anstand nehmen, die Mulder'schen Formeln für das Phloridzin anzunehmen, wenn nicht die Verbindungen, welche Hr. Stas aufgefunden hat, seine Formel ($C_{32}H_{36}O_{15}$) zu rechtfertigen schienen.

Das wasserfreie an Blei gebundene Phloridzin nimmt er für $C_{32}H_{30}O_{12}$. Er fand dafür:

C	63,4	63,13	62,6	C_{32}	63,8
H	5,1	5,27	5,4	H_{30}	4,9
O	31,5	31,60	32,0	O_{12}	31,3.

Ziehen wir von Mulder's Formel $C_{21}H_{30}O_{12}$, 4 At. $\dot{H}$ ab, so finden wir: $C_{21}H_{22}O_8$. Diess giebt:

$C_{21} = 63,13$
$H_{22} = 5,39$
$O_8 = 31,48,$

Zahlen, die mit der Analyse sehr gut stimmen. Dass das Atomgewicht der Bleiverbindung damit nicht vollkommen passt, findet sehr leicht eine Erklärung.

Es ist auch nöthig, für das Phloretin eine Formel aufzusuchen, die sich aus der Mulder'schen ableiten lässt. Diese ist $C_{51}H_{52}O_{17}$.

3 At.	geschmolzenes Phloridzin sind		$C_{63}H_{78}O_{30}$
1 –	Traubenzucker		$C_{12}H_{28}O_{14}$
			$C_{51}H_{50}O_{16}$
1 –	Wasser	=	H_2O_1
	Phloretin		$C_{51}H_{52}O_{17}$.

Diese Formel ergiebt folgende Werthe:

		Stas fand:		
C_{51}	= 65,82	65,9	65,4	65,7
H_{52}	= 5,48	5,2	5,4	5,4
O_{17}	= 28,70	28,9	29,2	28,9
	100,00.			

Für die *Acide phlorétique* leitet sich aus dieser Formel für das Phloretin folgende Formel ab, indem H_4 durch $2(N_2O_4)$ ersetzt werden: $C_{51}H_{48}O_{25}N_4$. Diese giebt:

		Stas fand:		
C_{51}	= 55,28	55,2	55,4	55,6
H_{48}	= 4,24	3,8	3,7	3,77
N_4	= 5,03	5,8		
O_{25}	= 35,45	35,2.		

Das Phlorizeïn, welches dem Orceïn zu entsprechen scheint, hat nach Hrn. Stas eine Zusammensetzung, welche sich aus demselben Gesichtspuncte von dem Phloridzin ableiten lässt, wie es Hr. Dumas bei dem Orcin gethan hat. Nimmt man zu der Entwickelung des Hrn. Liebig seine Zuflucht und der Mulder'schen Formel, so haben wir wasserfreies Phloridzin

$$= C_{21} H_{24} O_9$$

5 Sauerstoff O_5

1 Aeq. Ammoniak $= H_6 N_2$

$$C_{21} H_{30} O_{14} N_2.$$

Diess ist fast genau $\frac{1}{3}$ der Formel des Hrn. Stas $= C_{64} H_{90} N_6 O_{42}$. 1 At. Kohlenstoff fehlt. Das Atomgewicht für unsere Formel ist = 3396,37. Das von Stas angenommene 10190. Diess durch 3 dividirt, giebt 3396; also dem unsrigen ganz gleich. Die Analysen, welche Hr. Stas von dem Phlorizeïn angiebt, stimmen im Kohlenstoffe mit seiner Formel schlecht überein; die Abweichung von unserer Formel ist unbedeutend grösser; sie kann kein grosses Gewicht haben, da der Kohlenstoff bei stickstoffhaltenden Körpern so häufig zu hoch gefunden wird.

Unsere Formel.				Stas's Formel.		
C_{21}	= 1605,1350 =	47,65		C_{64}	= 4897	48,0
H_{30}	= 187,1925 =	5,55		H_{90}	= 562	5,5
N_2	= 177,0400 =	5 25		N_6	= 531	5,1
O_{14}	= 1400,0000 =	41,55		O_{42}	= 4200	41,4
	3369,3675 =	100,00			10190	100,0.

Stas's Versuche.

49,0	48,8	48,1	49,2	—
5,6	—	5,8	5,7	5,6
5,0	5,4	5,1	—	—
41,4	—	41,0	—	—

Wie richtig unsere Formel entwickelt ist, ergiebt sich aus der Berechnung der Ammoniakverbindung des Phlorizeins. Diese würde sein:

$3(C_{21} H_{30} N_2 O_{14}) + N_2 H_6 + H_2 O =$
$C_{63} H_{98} N_8 O_{43}$. Diess giebt:

		Stas fand:		
C_{63}	46,14	46,1	45,7	45,0
H_{98}	5,86	6,2	6,2	6,2
N_8	6,79	6,2	6,8	—
O_{43}	41,21	41,8	41,3	—
	100,00	100,0	100,0.	

Die Formel, welche sich nach Stas daraus ergeben würde, kommt diesen gefundenen Werthen sehr nahe, doch nicht so, wie die unsrige. Er würde haben:

C_{64}	= 46,55
H_{98}	= 5,81
N_8	= 6,73
O_{43}	= 40,91
	100,00.

Die Silberverbindung giebt nach unserer Formel:

		Stas fand:			
C_{63}	= 37,66	38,1	37,4	—	—
H_{86}	= 4,20	4,4	4,3	3,9	4,0
N_6	= 4,16	4,2	4,3	—	—
O_{40}	= 31,28	28,9	30,5	—	—
Ag_2	= 22,70	24,4	23,5	23,2	—
	100,00	100,0	100,0.		

Auch diese Zahlen stimmen besser als Stas's Formel.

In der Bleiverbindung fand Stas 30,55 und 30,87% PbO; nach der Formel $C_{63}H_{84}N_6O_{39} + PbO_3$ sind genau 30% PbO darin enthalten.

Ausserdem hat Hr. Stas die Verbindungen des Phloridzins mit den Alkalien, namentlich der mit dem Baryt, untersucht. Er fand in der letzteren 30% Ba und 70% wasserfreies Phloridzin. Das Atomgewicht, welches er daraus ableitet, stimmt mit 4173,6, das sich aus seiner Formel ergiebt, überein. Er fand die organische Substanz aus: 58,34 C
5,80 H
35,86 O
bestehend. Wir können ihm darin nicht beipflichten.

Er verbrannte 0,700 der Barytverbindung, welche 0,491 der organischen Materie entsprechen; er erhielt 0,260 Wasser und 1,035 Kohlensäure. Dabei bleibt indessen 0,061 Kohlensäure beim Baryt zurück; daraus erhält man 61,85% C in der organischen Verbindung. Diese Menge passt weder für eine von unseren noch eine von seinen Formeln; ausserdem sagt er,

dass seine Verbindung nicht frei von Holzgeist, mit dem sie dargestellt war, gewesen sei.

Wir haben also folgende Reihen:

Phloridzin im trocknen Bleisalze	$= C_{21} H_{22} O_8$.
Phloridzin im wasserhaltigen Bleisalze	$= C_{21} H_{24} O_9$ (v. Mulder untersucht).
Phloridzin geschmolzen	$= C_{21} H_{26} O_{10}$.
— krystallisirt	$= C_{21} H_{30} O_{12}$.
Phloretin	$= C_{51} H_{52} O_{17}$.
Phloretinsäure	$= C_{51} H_{48} N_4 O_{25}$.
Phlorizeïn (freies)	$= C_{63} H_{86} N_6 O_{40} + 2(H_2 O)$.
Silberphlorizeïn	$= C_{63} H_{86} N_6 O_{40} + 2(Ag O)$.
Bleiphlorizeïn	$= C_{63} H_{84} N_6 O_{39} + 3(Pb O)$.
Ammoniakphlorizeïn	$= C_{63} H_{90} N_6 O_{42} + N_2 H_6 + H_2 O$.

Diese hier entwickelten Reihen stimmen mit den Analysen des Hrn. Stas so gut wie seine eignen Formeln, und besser, dass wir nicht zögern dürfen, dieselben für den wahren Ausdruck seiner Verbindungen anzusehen.

Die Anomalien, welche sich in den Sättigungscapacitäten noch vorfinden, werden bei einer genauen Prüfung wahrscheinlich gleichfalls verschwinden.

XLIV.

Ueber einige Verbindungen des Proteïns.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande. I. livraison. 1839. p. 16.)

Proteïnschwefelsaure Salze.

Wir haben früher gesehen *(Journ. Bd. 16. S. 150.)*, dass die Proteïnschwefelsäure, welche durch Proteïn und concentrirte Schwefelsäure gebildet wird, sich mit Basen verbindet, dass sie in Ammoniak löslich ist und dass die in diese Auflösung gebrachten Metallsalze daraus unlösliche proteïnschwefelsaure Metallsalze fällen. Ich glaubte, dass es nicht überflüssig wäre, einige dieser Salze zu analysiren.

Gereinigter Käsestoff wurde in concentrirte Schwefelsäure gebracht und auf die zur Gewinnung der Proteïnschwefelsäure

erforderliche Weise behandelt. Die Säure wurde in Ammoniak aufgelöst und der Auflösung durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak entzogen. Salpetersaures Silberoxyd, das in die ammoniakalische Lösung gebracht wurde, fällte proteïnschwefelsaures Silberoxyd, welches gewaschen und bei 130° getrocknet wurde. I.

Auf dieselbe Weise wurde proteïnschwefelsaures Silberoxyd aus Rindseiweissstoff bereitet. II.

Die Zusammensetzung dieser Salze war folgende:

I. 0,487 des Salzes vom Käsestoffe gaben 0,739 Kohlensäure und 0,231 Wasser.

0,120 desselben Körpers gaben 0,022 metallisches Silber.

0,760 gaben 0,140 schwefelsauren Baryt, nachdem sie in Salpetersäure aufgelöst und durch Chlorbarium gefällt worden waren.

II. 0,477 des Salzes vom Eiweissstoffe gaben 0,647 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	41,96	40,02	40	40,86
Wasserstoff	5,27	5,00	62	5,17
Stickstoff	—	—	10	11,84
Sauerstoff	—	—	12	16,04
Schwefelsäure	6,33	—	1	6,70
Silberoxyd	19,72	—	1	19,39.

Es scheint also, dass die Proteïnschwefelsäure sich mit der Menge Metalloxyd verbindet, welche die Schwefelsäure sättigt.

Das schwefelsaure Kupferoxyd kann mehrere Doppelsalze bilden. Es wurde Proteïnschwefelsäure aus trocknem Eiweiss vermittelst concentrirter Schwefelsäure bereitet. Die Säure wurde nach gehörigem Waschen in Ammoniak aufgelöst und das überschüssige Ammoniak im Wasserbade abgedampft. Es wurde nachher schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt. Es bildete sich ein flockiger Niederschlag von schöner grüner Farbe, der sich leicht waschen liess. Das neue Salz, bei 100° getrocknet, bildete ein grünes Pulver. Es hat folgende Zusammensetzung:

0,205 gaben 0,053 Kupferoxyd.

0,580 gaben nach dem Auflösen in Salpetersäure 0,197 schwefelsauren Baryt.

0,490 gaben 0,570 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

0,822 gaben 99,5 Cubikcent. bei 749,5 Millim. und 13°

vor dem Versuche. 162 Cubikcent. bei 734 Mm. und 5° nach dem Versuche.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	32,17	40	32,71
Wasserstoff	4,58	68	4,54
Stickstoff	9,87	10	9,47
Sauerstoff	16,85	15	16,05
Schwefelsäure	11,68	2	10,72
Kupferoxyd	25,85	5	26,51
Atomgew.	9347,69.		

Diess giebt $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + 2CuO, SO_3 + 3CuO, SO_3 + 3Aq$.

Wahrscheinlich ist $PrSO_3 + 2CuO, SO_3 + CuO, 3Aq$ die richtige Formel dieses Proteïnsalzes.

Proteïntannat.

Wenn man mit Wasser gemengtes und durch Papier filtrirtes Eiweiss vermittelst reiner Gerbsäure fällt, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der sich schwer waschen lässt, der aber durch Tränken mit Wasser und Ausdrücken zwischen Papier von der im Ueberschusse zugesetzten Gerbsäure befreit werden kann. Man muss sich jedoch hüten, die letztere in grossem Ueberschusse zuzusetzen, weil das gebildete Proteïntannat mehr oder weniger in Gerbsäure löslich ist. Daher kann man nicht auf die Mengen rechnen, welche man durch directe Verbindung erhalten sollte, wie ich diess in den letzteren Tagen erfahren habe.

Dieses Tannat kann nicht bei 130° getrocknet werden, ohne dass sich die weisse Farbe sehr verändert und der Gerbstoff sich zum Theil in Apothem verwandelt. I und II wurden besonders bereitet.

I. 0,231 gaben 0,006 Kalksalze nach dem Verbrennen.

0,366 gaben 0,710 Kohlensäure und 0,178 Wasser.

0,660 gaben 71,5 Cubikcent. Gas vor dem Versuche bei 13° und 749,25 Millim.

124 Cubikc. Gas nach dem Versuche bei 5° und 754 Mm.

II. 0,445, in denen sich 0,433 organische Substanz befanden, gaben 0,850 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

Ich versuchte daher ein reineres Proteïntannat dadurch zu erhalten, dass ich eine Auflösung von Protein in Essigsäure

durch Gerbsäure fällte. III. Der erhaltene Niederschlag konnte sehr schnell gewaschen werden, aber beim Trocknen färbt er sich auf dieselbe Weise.

0,360 gaben 0,006 Kalksalze.

0,596 gaben 1,154 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Die Kohlensäure und der Stickstoff wurden dem Volumen nach erhalten = 387 : 32 = 58 : 5; nach Atomen = 58 : 10.

Aus dem angegebenen Grunde sind einige Tausendel Wasserstoff weniger vorhanden, als der Kohlenstoff und Stickstoff erfordern. Um die Zusammensetzung dieses Tannates so genau als möglich zu erhalten, wurde der Stickstoff zweimal bestimmt.

Folgendes sind die Resultate in 100 Th.:

	I.	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	55,15	54,28	54,45	58	54,78
Wasserstoff	5,56	5,75	5,50	76	5,86
Stickstoff	10,63	—	10,87	10	10,94
Sauerstoff	28,66	—	29,18	23	28,42.

Nun aber sind $C_{58}H_{76}N_{10}O_{23} = C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + C_{18}H_{10}O_9 + 2Aq.$

Diess beträgt 1 At. Proteïn und 1 At. Gerbsäurebihydrat. Das Proteïntannat ist daher ein Salz von einer der Proteïnschwefelsäure*) analogen Zusammensetzung.

Proteïnsaures Bleioxyd.

Wir sahen *(Journ. Bd. 16. S. 150.)*, dass die proteïnsauren Metallsalze vermittelst einer mit Metallsalzen gemengten Auflösung des Proteïns in Essigsäure gefällt werden können. Diese proteïnsauren Salze enthalten 1 At. Metalloxyd auf 10 At.

*) Die angewandte Gerbsäure war ganz weiss und nach Pelouze's Verfahren bereitet. Dessenungeachtet gab mir die Analyse einen Ueberschuss an Kohlenstoff und ein Deficit an Wasserstoff, wie bei Berzelius's, Liebig's und Pelouze's Versuchen.

0,586 gaben 1,109 Kohlensäure und 0,189 Wasser:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	52,33	18	51,42
Wasserstoff	3,60	16	3,73
Sauerstoff	44,07	12	44,85.

Das Deficit des Wasserstoffes beim Proteïntannat rührt daher wahrscheinlich zum Theil von der Gerbsäure her. Darum habe ich noch Versuche über die Menge des Stickstoffes angestellt, weil die Menge des Kohlenstoffes von dem Tannate etwas von der Menge des Kohlenstoffes von dem Proteïn selbst abweicht.

Proteïn. Wenn die Essigsäure in grossem Ueberschusse ist, so wird das Atomgewicht des Proteïns noch um 10 Einheiten erhöht. Ich brachte in eine solche Auflösung basisches essigsaures Bleioxyd. Der sich bildende Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Er gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,448 gaben 0,006 Bleioxyd.

0,557 gaben 1,091 Kohlensäure und 0,341 Wasser.

	Gef.
Kohlenstoff	54,85
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	—
Sauerstoff	—
Bleioxyd	1,34.

Ist diess wirklich ein proteïnsaures Bleioxyd, so wird die Zusammensetzung $20(C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}) + PbO$ sein. Man muss aber bekennen, dass die Zusammensetzung eines solchen Salzes zweifelhaft ist, ob es gleich andererseits mehr als wahrscheinlich ist, dass der phosphorsaure Kalk, in natürlichem Zustande mit dem Proteïn verbunden, in jedem Falle in einem sehr hohen Verhältnisse darin enthalten ist. Der angeführte Versuch beweist jedoch, dass die Zusammensetzung des Proteïns sich unter den angegebenen Umständen unveränderlich erhält und dass sich die Essigsäure nicht mit dem gebildeten Niederschlage verbindet.

Doppeltproteïnschwefelsäure und Doppeltproteïnchlorwasserstoffsäure.

Wenn man Eiweiss in Essigsäure auflöst und man bringt Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, alle beide in verdünntem Zustande, in die Auflösung, so bilden sich flockige Niederschläge, die man nur mit Alkohol waschen kann. Nach gehörigem Waschen und Trocknen bei 130° erhält man Verbindungen der Säure mit Proteïn in beständigen Verhältnissen.

Die chlorwasserstoffsaure Verbindung gab folgende Resultate:

0,437, in Salpetersäure aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, gaben 0,063 Chlorsilber, wodurch 0,016 Chlorwasserstoffsäure dargestellt wurden.

Proteïn	96,34
Chlorwasserstoffsäure	3,66.

Das At. Proteïn wiegt nach dieser Verbindung 11980, d. h. 2 At. Proteïn verbinden sich mit 1 At. Chlorwasserstoffsäure. Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung $2Pr + H_2Cl_2 + 2Aq$.

Derselbe Versuch wurde mit einer anderen Menge auf dieselbe Weise behandeltem Proteïn wiederholt. Hierbei erhielt ich folgende Resultate:

0,762 bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,114 Chlorsilber.

0,500 bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,931 Kohlensäure und 0,306 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	51,49	80	52,09
Wasserstoff	6,80	128	6,81
Stickstoff	—	20	15,08
Sauerstoff	—	26	22,14
Chlorwasserstoffsäure	3,80	1	3,88.

Atomgewicht 11738,98.

Ziehen wir $H_2Cl_2 = 455{,}14$ ab, so erhalten wir 11283,84 $= 2(C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + H_2O) = 2(5529{,}53 + 112{,}48)$.

Schwefelsäure, in eine essigsaure Auflösung von Proteïn gebracht, gab eine ähnliche Verbindung.

1,320 gaben 0,160 schwefelsauren Baryt.

0,510 gaben 0,952 Kohlensäure und 0,310 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	51,61	80	51,87
Wasserstoff	6,73	128	6,78
Stickstoff	—	20	15,02
Sauerstoff	—	26	22,06
Schwefelsäure	4,17	1	4,25.

Atomgewicht 11787,00.

Ziehen wir $SO_3 = 501{,}16$ ab, so erhalten wir 11286,84 $= 2(5529{,}53 + 112{,}48) = 2(C_{40}H_{62}N_{10}O_{12} + H_2O)$.

Die Doppeltproteïnschwefelsäure unterscheidet sich daher wesentlich von der Verbindung, die man erhält, wenn man trocknes Proteïn mit concentrirter Schwefelsäure sättigt. Die letztere ist wasserfrei, die erstere ein Bihydrat. Die letztere enthält 1 At. Schwefelsäure auf $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$, die erstere 1 At. Säure auf 2 At. des organischen Körpers.

Die Doppeltproteïnchlorwasserstoffsäure ist von derselben Natur wie die Doppeltproteïnschwefelsäure. Sie zeigt sich in Gestalt einer schönen durchsichtigen Gallerte, wenn man sie mit Alkohol wäscht. Das Waschen derselben ist sehr schwierig. Auch

kann man sie während des Trocknens nur mit Schwierigkeit weiss erhalten. Wenn man die überschüssige Chlorwasserstoffsäure nicht abgeschieden hat, so verwandelt sich ein Theil während des Trocknens in Humussäure. Die Doppeltproteïnschwefelsäure besitzt eine vollkommen weisse Farbe und lässt sich sehr leicht pulvern. Alle beide verbinden sich mit den Metalloxyden und bilden unlösliche Salze, wie die wasserfreie Proteïnschwefelsäure, während die Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniak löslich sind.

Die Doppeltproteïnschwefelsäure hat solche Aehnlichkeit mit dem durch Schwefelsäure gefällten Käsestoffe, dass man sie nicht von einander unterscheiden kann. Sehr merkwürdig ist, dass alle beide sich fett anfühlen. Dem Käsestoffe wurde, wie man leicht begreift, die Butter durch kochenden Alkohol entzogen.

Es scheint mir, dass die angeführten Thatsachen, welche nur auf dieselbe Weise sich erklären lassen, das Atomgewicht des Proteïns mit grosser Genauigkeit festgestellt haben.

XLV.

Ueber den Farbstoff des Blutes.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande. Januar 1839. S. 70.)

Die von **Lecanu** über den Farbstoff des Blutes (Journal Bd. 15. S. 213.) mitgetheilten Versuche sind von hoher Wichtigkeit, um dereinst eine vollständige Kenntniss von einer Substanz zu erhalten, die ohne Widerrede die merkwürdigste ist, welche der Chemiker einer Untersuchung unterwerfen kann. Obgleich man mehrere Kenntnisse über diesen eigenthümlichen Stoff hatte, so blieb doch noch übrig, ihn selbst vollkommen isolirt darzustellen. Man hatte keine Kenntniss von den Eigenschaften dieses Stoffes in seinem reinen Zustande. Der wesentlichste Punct war daher, ein zuverlässiges Verfahren aufzufinden, nach dem man alle fremdartige Substanzen entfernen könnte, die noch damit verbunden blieben, wie er nach den bis jetzt bekannten Verfahrungsarten aus dem Blute der Thiere bereitet wird. **Lecanu** hat diese Aufgabe auf eine glückliche Weise gelöst.

Die Auflösung der eben erwähnten Aufgabe war wie gewöhnlich auch sehr einfach. Man braucht nur mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol anzuwenden, um sich den Farbstoff zu verschaffen.

Ich habe Lecanu's Versuche wiederholt, in der Absicht, den Farbstoff der Analyse zu unterwerfen. Ich will die von mir nach seinem Vorgange angewandten Verfahrungsarten zur Darstellung der reinen Substanz angeben. Diese Verfahrungsarten enthalten nichts Neues, blos dass Lecanu's Versuche dadurch völlig bestätigt werden.

Das aus der Carotis einer Kuh abgelassene Blut wurde sogleich in eine Auflösung von reinem schwefelsauren Natron gebracht; das Blut, etwas geschüttelt, theilt sich nach einigen Stunden in zwei Schichten; die obere ist durchsichtig und die untere roth und besteht aus Blutkügelchen. Um dieses Ziel zu erreichen, muss man die Auflösung des schwefelsauren Natrons in einer wenigstens drei- bis viermal grössern Menge, als das damit gemengte Blut, anwenden.

Ich gebrauchte das Blut verschiedener Kühe, um den Farbstoff wiederholentlich zu bereiten. Bei einem Versuche wurde die Auflösung des schwefelsauren Natrons in zu geringer Menge angewendet, als dass die Blutkügelchen abgeschieden werden konnten. Nach dem Erkalten tröpfelte ich Schwefelsäure hinein, durch welche ein Gemenge von Doppelproteïnschwefelsäure *(sulfo-biprotéique)* und Farbstoff gefällt wurde. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgedrückt und mit Alkohol behandelt, der mit Schwefelsäure angesäuert war. Man braucht nur einige Tropfen Schwefelsäure zum Alkohol zuzusetzen. Die im Ueberschusse zugesetzte Säure verändert den Farbstoff und macht ihn in Alkohol und Aether löslich. Die Doppelproteïnschwefelsäure bleibt nach dieser Behandlung weiss zurück, während sich der ganze Farbstoff in Alkohol aufgelöst hat. Nach dem Erkalten und Filtriren wurde Ammoniak mit den weingeistigen Auflösungen gemischt; sie wurden von Neuem filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit Wasser, Alkohol und Schwefeläther behandelt. Endlich wurde der Rückstand in mit Ammoniak alkalisch gemachtem Alkohol aufgelöst, filtrirt, bis zur Trockne abgedampft, mit Wasser behandelt und getrocknet.

Diese Bereitung gab also den Farbstoff. Die zugleich bereitete Doppeltproteïnschwefelsäure wurde mit Wasser behandelt und getrocknet. Ich habe sie auch untersucht, um sie mit der weiter oben beschriebenen Säure dieses Namens vergleichen zu können.

Die sich zu Boden setzenden Kügelchen von Rindsblut wurden bei einem andern Versuche, wobei das schwefelsaure Natron reichlicher angewendet worden war, ausgedrückt und auf die beschriebene Weise mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol behandelt u. s. w. Daraus entstanden von Neuem zwei Substanzen, der reine Farbstoff und die Doppeltproteïnschwefelsäure, welche in diesem Falle aus dem in dem Blute befindlichen Fibrin und Eiweissstoff besteht. Ich unterwarf sie einer Untersuchung, um sie mit der weiter oben erwähnten Säure zu vergleichen und daraus die Zusammensetzung der Blutkügelchen abzuleiten, welche, mit Ausnahme zufälliger Substanzen, zufolge unsrer frühern Versuche, aus Proteïn und Farbstoff bestehen mussten, nach Lecanu aber aus 2,95 Fibrin, 2,27 Farbstoff und 123,63 Eiweissstoff in 130,85 Theilen.

Um den unter verschiedenen Umständen abgeschiedenen Farbstoff zu vergleichen, schied ich ihn auch aus Rindsvenenblute, welches im Wasserbade getrocknet war, ab. Dieses Blut wurde mit Alkohol behandelt, mit Schwefelsäure angesäuert u. s. w., wie ich es weiter oben angegeben habe.

Endlich behandelte ich geronnenes Blut, welches aus einem Gemenge von Arterien- und Venenblut eines Schöpses bestand, auf dieselbe Weise.

Eiereiweiss, auf dieselbe Weise wie das Blut behandelt, um den Farbstoff davon abzuscheiden, gab nichts. Das ist ein directer Beweis, dass nicht ein Theil des Proteïns in die Zusammensetzung des Hämatins eingehen kann, was übrigens nicht wahrscheinlich war, aber durch directen Versuch bewiesen werden musste.

Im Allgemeinen fand ich zwischen dem auf diese verschiedenen Weisen bereiteten Farbstoff keinen Unterschied. Das Hämatin von Schöpsenblut giebt, während der ganzen Reinigung, den eigenthümlichen Geruch von sich, welchen diese Thiere in der Luft weithin verbreiten.

Bei Angabe der Zusammensetzung dieses eigenthümlichen

Körpers, wird es sich zeigen, dass seine Zusammensetzung bei derselben Gattung von Thieren und bei unter einander verwandten Thieren wirklich constant ist. Es bleibt daher noch übrig, die Zusammensetzung derselben Substanz kennen zu lernen, die von dem Blute andrer Thiere abgeschieden wurde, welche sich hinsichtlich ihrer Oekonomie und der Einrichtung ihrer Verdauungsorgane von denen unterscheiden, welche ich bei meinen Untersuchungen angewendet habe.

I. 0,130 Hämatin von Rindsarterienblute, welches von den Blutkügelchen abgeschieden war, bei 130° getrocknet, gaben 0,0125 reines Eisenoxyd. Die Substanz verbrennt fast nach Art eines Bleisacharates, indem sie allemal einen Geruch nach thierischen Substanzen verbreitet. Sie bläht sich sehr wenig auf, entzündet sich aber überall. Das Eisenoxyd, in einer Säure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt, giebt dieselbe Menge Eisenoxyd wie zuvor, d. h. 9,61 Procent, welche 6,66 metallischem Eisen entsprechen.

0,346 gaben 0,832 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

0,278 gaben 69,5 Cubikcentimeter Gas vor dem Versuche bei 9,5° und 766,1 Millimeter und 96 Cubikcentimeter Gas nach dem Versuche bei 18° und 765,9 Millim.

II. 0,058 Farbstoff von Rindsarterienblute, aus dem durch Schwefelsäure gefällten Blutkuchen abgeschieden, gaben 0,0055 Eisenoxyd oder 9,50 Procent, welche 6,58 Eisen entsprechen.

0,344 gaben 0,820 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

III. 0,211 eines nach der letztern Art, aber für sich bereiteten Hämatins gaben 0,506 Kohlensäure.

IV. 0,113 Hämatin von getrocknetem Rindsvenenblute gaben 0,011 Eisenoxyd oder 9,74 Procent, welche 6,75 Eisen entsprechen.

0,335 gaben 0,802 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Die Kohlensäure und der Stickstoff, welche während des Verbrennens erhalten wurden, verhielten sich dem Volumen nach = 235:16,25, in Atomen = 44:6.

V. 0,129 Hämatin von Schöpsenblut gaben 0,012 Eisenoxyd oder 9,30 Procent, welche 6,45 Eisen entsprechen.

0,366 gaben 0,870 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

0,313 gaben 68 Cubikcentimeter Gas vor dem Versuche

bei 12° und 759,7 Millim. und 93 Cubikcentimeter Gas nach dem Versuche bei 7,75° und 766,5 Millim.

VI. 0,133 von derselben Substanz gaben 0,317 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,306 gaben 75,5 Cubikcentimeter Gas vor dem Versuche bei 15° und 759,8 Millim. und 102 Cubikcent. Gas nach dem Versuche bei 13° und 758,2 Millim.

Diess giebt in 100 Thl.;

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	66,49	65,91	66,31	66,20	65,73	65,90
Wasserstoff	5,30	5,27	—	5,44	5,28	5,27
Stickstoff	10,54	—	—	10,46	10,57	10,61
Sauerstoff	11,01	—	—	11,15	11,97	—
Eisen	6,66	6,58	—	6,75	6,45	—

Die angeführten Zahlen geben folgende Zusammensetzung:

		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44	3363,14	65,84
Wasserstoff	44	274,55	5,37
Stickstoff	6	531,11	10,40
Sauerstoff	6	600,00	11,75
Eisen	1	339,21	6,64
		5108,01	100,00.

Ich habe die Berechnung so gemacht, als wenn sich das Eisen darin als metallisches Eisen befindet. Kommt es darin als Eisenoxyd vor, so ist die Zusammensetzung $C_{88}\ H_{88}\ N_{12}\ O_9 + F_2\ O_3$.

Es scheint, dass ich etwas weniger Eisen in dem Farbstoffe gefunden habe, als Lecanu. Die Menge, welche das Hämatin des Rindsblutes davon enthält, ist immer dieselbe, auch dieselbe wie die des Schöpsenblutes, und kommt 10 Procent Eisenoxyd sehr nahe, welche Lecanu in dem Hämatin des Menschenblutes fand. Ich schliesse daher, dass die Menge Eisen darin constant ist.

Das Hämatin, so wie ich es untersucht habe, ist schwarz, etwas bräunlich, fest, geruchlos, geschmacklos. Es zeigt mehrere Theilchen, welche das Licht mit Glanz zurückwerfen, so dass es einer krystallinischen Substanz ähnlich ist. Es ist sehr leicht und hängt sich an das Pistill beim Zerreiben an, löst sich weder in kaltem noch in kochendem Wasser auf. Es ist fast unlöslich in kochendem Alkohol und kochendem Aether. Die flüchtigen und fetten Oele, besonders Terpentinöl

und Olivenöl, lösen es zu einer schön rothen Flüssigkeit in der Wärme auf. Alkohol, mit einer geringen Menge Kali oder Ammoniak gemengt, löst es mit Leichtigkeit mit schöner rother Farbe auf. Aether, mit einem Tropfen Aetzkali gemengt, löst es nicht auf, aber die schwarze Substanz zertheilt sich am Boden der Röhre zu einer dicken Flüssigkeit von schöner rother Farbe. Aether, mit einigen Tropfen Ammoniak gemengt, löst es nicht mehr auf. Ammoniak, auf den Boden der Röhre gebracht, wird kaum davon gefärbt.

Alkohol, mit ein wenig Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure angesäuert, löst es mit braunrother Farbe auf. Essigsäure, mit Alkohol gemengt, löst es schwieriger auf.

Chlorgas, durch den in Wasser zertheilten Farbstoff geleitet, zersetzt es und erzeugt weisse Flocken, die sich beim Zusetzen von Alkohol auflösen. Die chlorhaltige Flüssigkeit zeigt vermittelst Kaliumeisencyanür die Anwesenheit von Eisen an. Scheidet man die durch das Chlor entstandenen weissen Flocken durch Filtriren und dampft die klare und farblose Auflösung ab, so bleibt ein weisser Rückstand, welcher beim Erhitzen an der Weingeistflamme schwarz wird. Der Farbstoff hat sich also durch Chlor in zum wenigsten zwei verschiedene Körper umgewandelt: einen im Wasser unlöslichen und einen andern darin löslichen.

Chlorgas, in eine Auflösung des Farbstoffes in mit Schwefelsäure oder Ammoniak gemengtem Alkohol geleitet, färbt sie sogleich dunkelgrün. Allmählig geht aber die Farbe in etwas gelbliches Gallengrün über und verschwindet gänzlich. Die Auflösungen in Schwefelsäure und Ammoniak geben zuletzt beide eine klare und farblose Flüssigkeit.

Trocknes Chlorgas, mit bei 130° getrocknetem Hämatin zusammengebracht, verbindet sich damit, ohne dass sich etwas davon entwickelt. Die schwarze, etwas bräunliche Substanz wird dunkelgrün. 0,123, einem solchen Strome Chlor ausgesetzt und von dem Gasüberschuss vermittelst eines Stromes atmosphärischer Luft bei 100° befreit, halten 0,063 zurück. Diess giebt:

Hämatin	66,13
Chlor	33,87.

Das Atomgewicht des Hämatins ist nach dieser Verbindung $864{,}2 \times 6 = 5175{,}2$, was der Zahl 5108, welche die Formel giebt, nahe kommt.

0,160 dieser Verbindung gaben 0,254 Kohlensäure und 0,049 Wasser. Diess giebt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	43,90	44	43,32
Wasserstoff	3,40	44	3,54
Stickstoff	—	6	6,84
Sauerstoff	—	6	7,37
Eisen	—	1	4,37
Chlor	—	12	34,20
Atomgewicht		7763,97.	

Es ist schwierig zu entscheiden, ob die Verbindung C_{88} H_{88} N_{12} O_{12} Cl_{18} + Fe_2 Cl_6 oder irgend eine andre ist. Jedenfalls ist es merkwürdig, dass das trockne Chlor sie nicht angreift und keinen Wasserstoff daraus entwickelt.

Das Hämatinchlorür von dunkelgrüner Farbe löst sich in Alkohol mit einer gallengrünen Farbe auf. Die weingeistige Auflösung ist neutral. Weder Säuren, noch Alkalien, zu dieser Auflösung zugesetzt, verändern die Farbe derselben. Beim Kochen mit Kali aber geht die gallengrüne in die strohgelbe Farbe über. Schwefelwasserstoff-Ammoniak, mit der weingeistigen Auflösung erhitzt, macht dieselbe roth.

Das Jod wird nicht in constantem Verhältnisse vom Hämatin zurückgehalten, wenigstens nicht bei 150°, der zur Entwickelung des überschüssigen Jod erforderlichen Temperatur. Das Hämatin hat nichts davon zurückgehalten, es wurde aber verändert. Sowohl mit Ammoniak als mit Schwefelsäure gemengter Alkohol löst kaum einige Spuren davon mit dunkelgelber Farbe auf.

Phosphor mit weingeistigen, mit Ammoniak und Schwefelsäure gemengten Auflösungen gekocht, bringt keine Veränderung in der Farbe hervor.

Schwefelsaures Eisenoxydul auch nicht.

Kochende Schwefelsäure wird durch Hämatin etwas gefärbt, aber fast die ganze Substanz bleibt unaufgelöst. Wird nachher Alkohol zugesetzt, so löst er es nicht beim Kochen auf. Es hat also eine Veränderung erlitten.

Schweflige Säure, in eine Auflösung des Farbstoffes in

mit Schwefelsäure gemengtem Alkohol geleitet, verändert seine Farbe nicht. Dieselbe Säure, in eine Auflösung der Substanz in mit Ammoniak gemengtem Alkohol geleitet, färbt es etwas mehr, und zwar hellroth.

Salpetersäure löst das Hämatin zu einer braunen Flüssigkeit auf und zerstört es bei längerer Wirkung der Wärme. Es bilden sich Spuren von Xanthoproteïnsäure denn, setzt man zu der wässerigen Auflösung, welche farblos ist, Ammoniak zu, so färbt es sich etwas gelb. Es fällt kein Eisenoxyd nieder, aber Kaliumeisencyanür zeigt sehr deutlich die Anwesenheit von Eisen an. Ein Barytsalz, zu der Auflösung in Salpetersäure zugesetzt, giebt keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Das Hämatin enthält also keinen freien Schwefel. Setzt man zu einer schon lange zersetzten Auflösung des Hämatins in Salpetersäure eine Eisenauflösung zu und fällt das Eisen vermittelst Ammoniak, so erhält man das Eisenoxyd des Farbstoffes zugleich mit dem zugesetzten Eisenoxyde. Man bemerkt aber keine Gewichtszunahme der Phosphorsäure. Es befindet sich also kein freier Phosphor mehr darin.

Chlorwasserstoffsäure löst es selbst im Kochen nicht auf Setzt man statt dieser Säure concentrirte Schwefelsäure zu, so löst sich die Substanz zu einer Flüssigkeit von blassrother Farbe auf. Wird nachher Wasser zugesetzt, so fällt nach und nach eine blassrothe Substanz nieder. Bei Anwendung von Ammoniak bleibt sie aufgelöst. Wahrscheinlich darum, weil es eine Verbindung von Hämatin mit Chlorwasserstoffsäure ist, die sich in Schwefelsäure auflöst, in Wasser aber unlöslich ist.

Lässt man einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases auf bei 130° getrocknetes Hämatin streichen, so nimmt es eine rothviolette Farbe an. Das chlorwasserstoffsaure Hämatin löst sich in Alkohol mit schöner rother Farbe auf und zeigt eine saure Reaction. Zwei Versuche, in welchen dem Hämatin, nachdem es einem Strome trocknen Gases ausgesetzt worden war, das überschüssige Gas entzogen wurde, gaben mir folgende Resultate:

I. 0,1965, bei 130° getrocknet, hielten bei gewöhnlicher Temperatur 0,026, bei 100° aber 0,013 zurück.

II. 0,354, bei 130° getrocknet, hielten bei gewöhnlicher Temperatur 0,045, bei 100° aber 0,0235 zurück.

Diess giebt in 100 Th. des Farbstoffes:

	I.	II.
Bei der gewöhnlichen Temperatur	13,23	12,71
Bei 100°	6,62	6,64.

Die Analyse der ersteren Menge gab mir 0,469 Kohlensäure und 0,106 Wasser.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,90	88	61,71
Wasserstoff	5,62	91	5,21
Stickstoff	—	12	9,76
Sauerstoff	—	12	11,01
Eisen	—	2	6,22
Chlor	—	3	6,09.

Es entwickelt sich nichts, während sich diese Verbindung bildet. Wahrscheinlich ist die richtige Zusammensetzung derselben $2(C_{88}\ H_{88}\ N_{12}\ O_{12}F) + F_2\ Cl_3 + 3Aq.$

Schwefelwasserstoffgas verändert den in Alkohol, welcher mit Schwefelsäure oder Ammoniak gemengt ist, aufgelösten Farbstoff nur sehr wenig. In beiden Fällen entsteht eine etwas dunklere Farbe, die aber immer noch deutlich roth bleibt.

Ammoniakgas, mit dem Farbstoff zusammengebracht, wird bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom atmosphärischer Luft nicht davon zurückgehalten.

Wasser, mit wenig Ammoniak gemengt und mit Hämatin gekocht, wird davon kaum gefärbt. Sehr verdünntes Aetzkali löst es mit einer Blutfarbe auf. Ein Zusatz von Schwefelsäure fällt es in rothbraunen Flocken, während die Flüssigkeit farblos wird. Aetznatron, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron lösen es auch auf.

Leitet man in eine Auflösung von Hämatin in kohlensaurem Kali einen Strom Kohlensäure oder Sauerstoff oder Stickstoffoxydul, so ändert sich die Farbe nicht.

Mit Kalihydrat in einem silbernen Tiegel erhitzt, entwickelt das Hämatin keine Spuren von Ammoniak und widersteht sehr lange der Wirkung des Kalihydrates. Die Zersetzung beginnt erst, wenn der Tiegel rothglühend ist.

Kocht man mit Schwefelsäure gemischten Alkohol, in dem Hämatin aufgelöst ist, mit Bleisuperoxyd, so wird es gänzlich davon entfärbt.

Ammoniakhaltiger Alkohol, worin dieselbe Substanz auf-

gelöst ist, mit demselben Oxyde gekocht, erhält eine grünrothe Farbe. Eben so verhält es sich mit einer Auflösung von Hämatin in schwacher Kalilauge.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, einer Auflösung des Farbstoffes in angesäuertem Alkohol zugesetzt, färbt ihn dunkelbraun.

Der Farbstoff des Blutes verbindet sich mit den Metalloxyden, eben so wie mit den Säuren, in constanten Verhältnissen. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Auflösung von Hämatin in mit Ammoniak gemengtem Alkohol, so bildet sich bei allmähligem Zusetzen verdünnter Salpetersäure ein dunkelbrauner Niederschlag. Die durch Filtriren von dem Niederschlage abgeschiedene Flüssigkeit ist farblos und enthält weder Eisen noch irgend eine organische Substanz. Der Niederschlag hat nach gehörigem Waschen und Trocknen bei 130° eine Zusammensetzung, welche 1 Atom Silberoxyd und 1 Atom Hämatin nahe kommt. Der Versuch gab mir ein wenig von dem letzteren im Ueberschusse; ich muss aber erinnern, dass die Salpetersäure etwas reichlicher bei dem Fällen des Silberhämatates zugesetzt worden war. 0,135 gaben mir 0,031 Eisenoxyd und metallisches Silber nach dem Verbrennen, in denen sich 0,010 Eisenoxyd und 0,021 metallisches Silber befanden. Das Silberhämatat hat eine glänzende schwarze Farbe, wenn es trocken ist, und brennt nach Art des Hämatins selbst.

Das Hämatin verbindet sich mit dem Kupferoxyd, Bleioxyd u. s. w. auf verschiedene Weise. So z. B. wenn man schwefelsaures Kupferoxyd zu einer Auflösung des Hämatins in ammoniakalischem Weingeiste, der durch eine Säure gesättigt ist, zusetzt, oder eine Auflösung von Hämatin in mit Salpetersäure angesäuertem und mit salpetersaurem Bleioxyde gemengtem Alkohol vermittelst Ammoniak fällt. Das Kupferoxydhämatat besitzt eine grünbraune, das Bleioxydhämatat eine braune Farbe. Die durch das Filter abgeschiedenen Flüssigkeiten sind farblos.

Nach den mitgetheilten Angaben zeigt das Hämatin die interessantesten Charaktere. Wie mehrere thierische Substanzen verbindet es sich mit den Säuren eben sowohl wie mit den Basen; es weicht aber wesentlich in seinen Eigenschaften vom Protein ab, zu dem es keine innige Beziehung hat. Lecanu fand nach dem Verbrennen der vom Menschenblute abgeschie-

denen Substanz 10 Procent Eisenoxyd, während er nach dem Verbrennen der vom Rindsblute abgeschiedenen Substanz 12,85 und 12,67 Procent fand. Meine Versuche gaben mir beständig ungefähr 9,6 Procent in dem Rinds- und Schöpsenblute, so dass der Farbstoff des Blutes dieser verschiedenen Thiere wahrscheinlich ganz dieselbe Zusammensetzung hat. Meine eigne Praxis gestattete mir nicht Menschenblut in hinreichender Menge zu sammeln, um das Hämatin abzuscheiden und es der Analyse zu unterwerfen, und meine Freunde, die bei den Hospitälern angestellt sind, lassen nicht so leicht die edelste der Flüssigkeiten, welche die Natur erzeugt, fliessen. Es bleibt also noch übrig, das Hämatin des Menschen und einiger andern Thiere hinsichtlich der durch die Analyse erhaltenen Bestandtheile mit dem von Rinds- und Schöpsenblute, welches wir bereits untersucht haben, zu vergleichen.

Die wichtigste Frage, die ich gern gelöst zu sehen wünschte, ist noch wie zuvor in tiefe Dunkelheit verhüllt; nämlich die, wodurch das Hämatin der Arterien sich von dem der Venen unterscheidet. Wir sahen weiter oben, dass das von dem Arterienblute abgeschiedene Hämatin in seiner Zusammentzung von dem von dem Venenblute abgeschiedenen nicht abweicht. Diess beweist aber blos, dass die beiden Subtanzen entweder dieselben sind und sich nur in dem lebenden Körper durch Verbindungen unterscheiden, die sie eingehen, oder dass die beiden Substanzen, während der mit ihnen im Laboratorio vorgenommenen Operationen eine und dieselbe Substanz werden.

Wir sahen weiter oben, dass weder der Sauerstoff, noch die Kohlensäure, noch das Stickstoffoxydulgas die Farbe des Hämatins verändern. Die schweflige Säure, Schwefelwasserstoffsäure, der Phosphor, sind nicht im Stande die Farbe wesentlich zu verändern. Ferner sahen wir, dass die Substanz lange der Wirkung kräftiger Körper, z. B. des Aetzkali's, widersteht. Chlor, welches trocken auf Hämatin wirkt, zersetzt es nicht, verbindet sich aber mit seinen Elementen.

Es ist mir daher wahrscheinlich, dass die Substanz selbst sich nicht während des Athmens verändert, wenigstens dass die organischen Bestandtheile dieselben bleiben. Vielleicht macht das Eisen eine Ausnahme davon. Es ist möglich, dass das Eisen des Hämatins sich in der Lunge oxydirt, und dass C_{88}

H_{88} N_{12} O_9 + F_2 O_3 in den Arterien circulirt, während der Sauerstoff des Eisens in dem Capillarsysteme sich mit dem Kohlenstoff verbindet, und dass sich Kohlensäure bildet, welche sich mit C_{88} H_{88} N_{12} O_9 verbindet, um in die Venen als eine chemische Verbindung der Kohlensäure mit dem Hämatin überzugehen, z. B. = C_{88} H_{88} N_{12} O_9 F_2 + $1\frac{1}{2}$ CO_2. Es ist mir aber wahrscheinlicher, dass das Hämatin in den Arterien C_{44} H_{44} N_6 O_6 + F, in den Venen C_{44} H_{44} N_6 O_6 + FC ist, dergestalt dass das Venenblut ein mit C_{44} H_{44} N_6 O_6 verbundenes Eisencarbür, das Arterienblut metallisches Eisen, mit demselben quaternären Körper verbunden, enthält. Im letzteren Falle ist es unmöglich, dass das kohlensaure Gas vom Blute durch die Luftpumpe abgeschieden werde. Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Kohlenstoff und bildet daraus Kohlensäure, welche sich aus der Lunge entwickelt.

Ich muss aber bekennen, dass unsre Kenntniss von dem Farbstoff des Blutes zu beschränkt ist, um solche Annahmen durch positive Thatsachen zu beweisen.

Uebrigens ist die Annahme einer Oxydation des Kohlenstoffes in der Lunge und die Bildung eines Eisencarbüres in dem Capillarsysteme nicht so gewagt wie die, dass ein organischer quaternärer Körper sich oxydire und mit Kohlenstoff verbinde; denn im letzteren Falle müssen wir zwei Farbstoffe annehmen, einen arteriellen und einen venösen, die sich in der Lunge und dem Capillarsysteme in einander verwandeln. Phosphor und freier Schwefel, die sich in dem Fibrin und Eiweissstoffe befinden, berechtigen zu der Annahme wenigstens von metallischem Eisen im Blute, und die chemischen Reactionen mehrerer Reagentien auf den Farbstoff sprechen für diese Annahme. Daraus geht aber noch nicht hervor, dass das Venenblut ein Eisencarbür enthält.

Das einzige Mittel, die letztere Ansicht zu prüfen, besteht darin, dass man Hämatin mit Kohlenstoff oder Sauerstoff im Entstehungsmomente zusammenbringt, was wir später versuchen wollen.

Blutkügelchen, denen der Farbstoff entzogen ist.

Die Blutkügelchen, nach der weiter oben beschriebenen Art abgeschieden, müssen, wenn ihnen durch angesäuerten Al-

kohol der Farbstoff entzogen ist, mit Schwefelsäure verbundenes und mit einigen Salzen gemengtes Protein enthalten. Mengt man Blutkügelchen (welche durch eine Auflösung von schwefelsaurem Natron von dem Blute, das man zusetzt, abgeschieden sind) mit kaltem Wasser, so bildet sich eine rothe Gallerte, welche mit Stachelbeergelée Aehnlichkeit hat. Diese Gallerte enthält Fibrin und Eiweissstoff nebst Farbstoff.

Zufolge dieser von Lecanu angegebenen merkwürdigen Eigenschaft müssen die Blutkügelchen, denen der Farbstoff durch mit Schwefelsäure gemischten Alkohol entzogen wurde, wieder Protein geben.

Die Kügelchen, mit kochendem Alkohol gehörig ausgezogen, wurden mit Wasser behandelt, um das schwefelsaure Natron, die freie Schwefelsäure und die andern Substanzen abzuscheiden, welche ihm anhängen können.

Die zurückbleibende Substanz, bei 130° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,233 gaben nach dem Verbrennen 0,001 Asche.

II. 0,280, in denen 0,279 organische Substanz sich befanden, gaben 0,546 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

III. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurden kohlensaures Gas und Stickstoff in dem Verhältniss 274,5:34 = 40:5 dem Volumen nach gesammelt.

IV. 1,155, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,084 schwefelsauren Baryt oder 2,50 p. Ct. Schwefelsäure.

Die Menge des Phosphors und des freien Schwefels wurde nicht bestimmt, weil ich nur ein Gemenge von Fibrin und Eiweissstoff hatte.

Diess giebt in 100 Th.:

	Gefunden.	Auf die Elemente des Proteïns reducirt.
Kohlensäure	54,11	55,50
Wasserstoff	7,17	7,35
Stickstoff	15,70	16,07
Sauerstoff	20,52	21,08
Schwefelstoff	2,50	0,00.

Die Analyse zeigt offenbar, dass die weisse Substanz der Blutkügelchen dieselben Bestandtheile enthält, und zwar in demselben Verhältnisse wie der Eiweissstoff und das Fibrin. Die

Schwefelsäure scheint damit im Verhältnisse von 4 At. Proteïn und 1 At. Säure verbunden zu sein.

Blutkuchen, dem der Farbstoff entzogen ist.

Die weiter oben erwähnte Substanz, die ich aus dem in schwefelsaurem Natron zertheilten und durch mit Schwefelsäure gemengten Alkohol ausgezogenen Blute erhalten habe, kommt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Doppelproteïnschwefelsäure nahe. Sie wurde durch mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol, durch Alkohol und Wasser ausgezogen und bei 130° getrocknet.

I. 0,199 gaben 0,002 Asche.

II. 0,310, in denen sich 0,308 befanden, gaben 0,599 Kohlensäure und 0,201 Wasser.

III. Kohlensäure und Stickstoff waren dem Volumen nach = 381,75 : 47,75 = 40 : 5.

IV. 0,988, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 0,113 schwefelsauren Baryt oder 3,93 p. C. Schwefelsäure.

Der freie Schwefel und der freie Phosphor wurden nicht bestimmt.

Man erhält daher in 100 Th.:

Kohlenstoff	53,77
Wasserstoff	7,19
Stickstoff	15,63
Sauerstoff	19,48
Schwefelsäure	3,93.

Die Menge der Schwefelsäure weicht von der vorigen Zusammensetzung nur um eine Einheit ab. Der letztere Körper nähert sich der Zusammensetzung von 2 At. Proteïn und 1 At. Schwefelsäure. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers nicht noch weiter fortgesetzt, weil diess nicht die Weise ist, denselben ganz rein zu erhalten. Die mitgetheilten Resultate reichen hin, die Identität der organischen Substanz mit derjenigen, die ich Proteïn genannt habe, darzuthun.

XLVI.

Ueber die Hauptsubstanz der Austern.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande. I. livraison 1839. p. 14.)

Die Eigenschaft der Austern, bei einer Temperatur zu gerinnen, welche der des kochenden Wassers nahe kommt, ist ziemlich allgemein bekannt. Es war vorauszusehen, dass diese Eigenschaft von dem in ihnen enthaltenen Protein herrühre. Diess ist aber durch die Analyse noch nicht bewiesen worden.

Um das Protein aus den Austern abzuscheiden, wurden die Franzen des Mantels und die Bänder entfernt, durch welche die Schalen verbunden werden, während die Körper mit kaltem Wasser gewaschen und darauf bei einer Temperatur von 90° erwärmt wurden. Sie zogen sich zusammen und gerannen. Nach dem Gerinnen wurden sie so sehr als möglich zertheilt, mit lauem Wasser ausgezogen und noch durch kochenden Alkohol. Der Rückstand wurde in concentrirter Essigsäure aufgelöst, worin er sich genau wie der Eiweissstoff des Serums, des Fibrins u. s. w. auflöste. Hierauf wurde die Auflösung filtrirt, welche klar durch das Filter ging, und die Hauptsubstanz der Austern wurde vermittelst Ammoniak gefällt. Diese ist gewiss nichts Anderes als Protein.

Sie enthält nur ½ p.C. erdiger Salze, zeigt sich in Gestalt weisser, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, in verdünnter Aetzkalilauge löslicher Flocken. Stärkere Lauge zersetzt sie unter Ammoniakentwickelung. Essigsäure löst sie auf und Alkalien fällen daraus von Neuem Flocken von Protein, die sich wieder in einem Ueberschusse des Alkali's auflösen. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Gerbsäure fällen sie aus ihrer Auflösung in Essigsäure. Kaliumeisencyanür erzeugt damit dieselben Veränderungen wie in der Auflösung des Proteïns in Essigsäure.

Durch concentrirte Schwefelsäure, in die man die Hauptsubstanz der Austern in gepulvertem Zustande bringt, wird dieselbe zu einer durchsichtigen Gallerte aufgebläht. Durch Zusetzen von Wasser wird daraus eine Verbindung der Säure mit dem organischen Körper gefällt.

Chlorwasserstoffsäure verwandelt dieselbe nach einigen Tagen in Humussäure.

Salpetersäure erzeugt damit Xanthoproteïnsäure.

Die Hauptsubstanz der Austern lässt sich nach dem Trocknen sehr leicht in ein bernsteinfarbiges Pulver verwandeln. Beim Verbrennen bläht sie sich auf und verbreitet einen Geruch von verbranntem Horn, wie das Proteïn.

Das Proteïn besitzt also nicht eine einzige Eigenschaft, die man in der Hauptsubstanz der Austern nicht wieder findet. Auch die Zusammensetzung ist dieselbe.

0,377, in denen 0,375 organische Substanz sich befanden, bei 130° getrocknet, gaben 0,744 Kohlensäure und 0,239 Wasser.

Die Kohlensäure und der Stickstoff, welche während des Verbrennens erhalten wurden, verhielten sich wie 305,25 : 38,25 = 40 : 5 dem Volumen nach.

Wir erhalten daher:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	54,87	40	55,29
Wasserstoff	7,10	62	7,00
Stickstoff	15,89	10	16,01
Sauerstoff	22,14	12	21,70.

Bis jetzt fanden wir also dieselbe Substanz in dem Pflanzeneiweissstoffe, dem Fibrin und dem Serum des Blutes, im Eiweiss, dem Käsestoffe, in der Seide und den Austern. Sie wird sich auch in vielen anderen Substanzen finden.

Das nährende Vermögen der Austern ist also dadurch völlig erklärt.

XLVII.

Ueber den Käsestoff.

Von

G. J. MULDER.

(Bullet. de Néerlande, I. livraison. 1839. p. 9.)

Die Eigenschaften des geronnenen Käsestoffes sind fast dieselben wie die des geronnenen Eiweissstoffes. Es war daher sehr interessant, diese Substanz von demselben Gesichtspuncte aus zu untersuchen, von welchem wir einige andere ähnliche thierische Substanzen untersucht haben.

Ich unterwarf ihn der Untersuchung, so wie er durch Säuren gefällt wird. Ich wählte Essigsäure und Schwefelsäure, weil die letztere sich mit der thierischen Substanz verbindet, während die erstere diese Verbindung nicht eingeht.

Kuhmilch, von der so viel als möglich der Rahm abgenommen war, wurde bei einer Temperatur von 60—65° durch Zusetzen einer geringen Menge verdünnter Essigsäure zum Gerinnen gebracht. Die gefällte Substanz wurde auf Leinwand gesammelt, mit Wasser getränkt und 20mal ausgedrückt, nachher mit Alkohol gekocht, bis der Alkohol sich nicht mehr beim Zusetzen von Wasser trübte. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde bei 130° getrocknet.

Sie gab 3,83 p.C. Asche, 54,96 p.C. Kohlenstoff, 7,15 Wasserstoff, 15,80 Stickstoff und 0,36 freien Schwefel und enthielt weder schwefelsaure Salze noch freien Phosphor, sondern phosphorsauren Kalk, welcher 3,47 bis 3,52 p.C. Phosphorsäure gab.

I. 0,548 gaben 0,021 in der Hitze schmelzbare Asche.

II. 0,501 Substanz gaben 0,958 CO_2 und 0,311 Aq.

III. 0,823 Subst. gaben Gas vor dem Versuche bei 18,5° und 761,5 M. 113 Cubikcent., nach dem Versuche bei 18,5° und 761,5 M. 219,5 Cubikcent.

IV. 1,816 Substanz, in Salpetersäure aufgelöst, gaben 0,050 schwefelsauren Baryt.

V. 1,990 Subst. gaben auf dieselbe Weise 0,059 schwefelsauren Baryt.

VI. 1,526 Substanz, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit einer Auflösung von 0,462 Eisen in Salpetersäure gemengt, gaben vermittelst Ammoniaks 0,716 statt 0,663 Eisenoxyd.

VII. 1,816 Substanz, in Salpetersäure aufgelöst, gaben mit einer Auflösung von 0,570 Eisen in Salpetersäure 0,882 statt 0,818 Eisenoxyd vermittelst Ammoniak.

Bringt man die gefundenen Zahlen auf die kleinste Zahl der Schwefelatome, so lässt sich die Zusammensetzung des Käsestoffes auf folgende Weise darstellen:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	54,96	400	55,10
Wasserstoff	7,15	620	6,97
Stickstoff	15,80	100	15,95
Sauerstoff	21,73	120	21,62
Schwefel	0,36	1	0,36.

Atomgewicht 55493,6.

Es scheint daher, dass der Käsestoff eine Verbindung von 10 At. Protein mit 1 At. Schwefel ist.

Der Käsestoff verbindet sich mit der Schwefelsäure ganz auf dieselbe Weise wie der thierische Eiweissstoff und das thierische Fibrin. Setzt man die thierische Substanz in Pulverform zu englischer Schwefelsäure, so bläht sich der Käsestoff auf, dehnt sich aus und wird ganz durchsichtig und gallertartig. Bringt man hierauf die Masse in eine grosse Menge Wasser, so fällt eine harte unlösliche Verbindung des Käsestoffes mit Schwefelsäure nieder, welche nach dem Waschen und Kochen mit Wasser und Alkohol und nachdem sie bei 130° getrocknet und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, nachher durch ein Barytsalz gefällt worden war, auf 1,000 0,246 schwefelsauren Baryt oder 0,0846 Schwefelsäure gab. Daraus ergiebt sich für das Atomgewicht des Käsestoffes die Zahl 5419, und dieses Resultat stimmt mit der Formel überein.

Salpetersäure erzeugt in dem Käsestoffe Xanthoproteïnsäure, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie die früher beschriebene Säure besitzt. Chlorwasserstoffsäure zersetzt den Käsestoff in Humussäure und Salmiak, ganz wie es bei dem Eiweissstoffe und dem Fibrin der Fall ist.

Wir sahen weiter oben, dass der durch Essigsäure gefällte Käsestoff mehr Phosphorsäure enthält, als die darin befindliche Menge Kalk erfordert. Die Phosphorsäure des phosphorsauren Kalkes (6 p.C. nach Berzelius) hat sich daher mit dem Käsestoffe verbunden, während sich der Kalk mit der Essigsäure verband und sich in dem Waschwasser auflöste. 3,52 p.C. Phosphorsäure, berechnet zu $2CaO + P_2O_5$ gaben 6,24 p.C. phosphorsauren Kalk, was dem Resultate von Berzelius sehr nahe kommt. Nimmt man eine Verbindung dieses phosphorsauren Kalkes mit dem Käsestoffe Atom auf Atom an, so wird das Atomgewicht des letzteren 38944 oder $\frac{7}{10}$ von 55495,6 sein.

Wenn man Milch, von der der Rahm abgenommen wurde, durch verdünnte Schwefelsäure bei einer gelinden Wärme fällt, das Coagulum ausdrückt und mit Wasser und Alkohol kocht, um die Butter und überschüssige Säure u. s. w. zu entfernen, so erhält man eine Verbindung von Schwefelprotein mit

Schwefelsäure und Phosphorsäure. Nach dem Trocknen bei 130° gab die Analyse folgende Resultate:

I. 0,670 gaben nur 0,002 Asche.

II. 0,310 Substanz gaben 0,589 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

III. 0,915 Substanz, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gaben 0,077 schwefelsauren Baryt oder 2,89 p. C. Schwefelsäure.

IV. 4,536 Substanz, in Salpetersäure aufgelöst, gaben 0,480 schwefelsauren Baryt oder 3,64 p. C. Schwefelsäure. Es sind aber 3,64 — 2,89 = 0,75 Schwefelsäure = 0,30 p. C. Schwefel.

V. 5,590, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gaben mit einer Auflösung von 0,838 Eisen in Salpetersäure 1,305 statt 1,203. Hieraus ergeben sich 1,83 p. C. Phosphorsäure.

VI. 4,486, in Salpetersäure aufgelöst, gaben mit 0,837 Eisen, welches in Salpetersäure aufgelöst war, 1,285 statt 1,201 oder 1,80 Phosphorsäure, d. h. dieselbe Menge, welche die Chlorwasserstoffsäure giebt.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	52,54	400	52,80
Wasserstoff	6,81	620	6,70
Stickstoff	—	100	15,29
Sauerstoff	—	120	20,72
Schwefel	0,30	1	0,35
Schwefelsäure	2,89	3	2,60
Phosphorsäure	1,83	1	1,54.

Diese Resultate beweisen offenbar, dass in dem durch Schwefelsäure erzeugten Niederschlage $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$ sich in demselben Verhältnisse befinden wie in dem durch Essigsäure gefällten Käsestoffe. Es ist schwer zu bestimmen, wie die beiden Säuren die organische Substanz unter sich vertheilen.

Der in der Buttermilch enthaltene Käsestoff hat einige Veränderungen erlitten. Er hat den grössten Theil des freien Schwefels verloren, so wie allen Kalk, fast die ganze Phosphorsäure, und er giebt weniger Stickstoff und mehr Wasserstoff und Kohlenstoff. Wahrscheinlich hat sich ein anderer nicht stickstoffhaltiger Körper gebildet, welcher sich mit dem Käsestoffe verbunden hat. Folgende Resultate wurden durch die Analyse eines Coagulums gefunden, das sich bei einer gelinden Wärme in der Buttermilch bildet, welche durch kochendes Wasser und kochenden Alkohol ausgezogen und bei 130° getrocknet wurde.

Kohlenstoff	55,43
Wasserstoff	7,31
Stickstoff	14,00
Sauerstoff	21,84
Schwefel	0,10
Phosphorsäure	1,32
Basen	0,00.

Die Details dieser nicht sehr interessanten Resultate sind in dem *Archief No. 1. 1838.* enthalten.

Aus den weiter oben angegebenen Resultaten schloss ich, dass der Käsestoff sich von dem Fibrin des Blutes nur durch 1 At. Phosphor, welchen das letztere enthält, unterscheidet, so wie ausserdem durch die Verbindung mit einem anderen phosphorsauren Kalksalze, das in dem Fibrin nicht gefunden wird. Er unterscheidet sich von dem Eiweissstoffe des Blutes durch ein anderes phosphorsaures Kalksalz und durch SP, welches man noch ausserdem in dem Eiweissstoffe findet. Die Veränderung, welche dieser Hauptheil der Milch durch die Verdauung erleidet, um ihn in Fibrin und Eiweissstoff des Blutes umzuwandeln, scheint sich also blos auf den Phosphor, auf den Schwefel und den phosphorsauren Kalk zu beziehen.

Der durch Aetzkali zersetzte Käsestoff erzeugt dieselben Substanzen wie der Eiweissstoff. Leucin, rothes Extract, Ammoniak und Kohlensäure werden abgeschieden. Lässt man ihn in Fäulniss übergehen, so giebt er Leucin.

XLVIII.

Zusammensetzung des Leimtannates.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande. I. livraison. 1839. p. 23.)

Der Leim verbindet sich mit der Gerbsäure in mehreren festen Verhältnissen. Setzt man reinen Fischleim zu einer Auflösung reiner Gerbsäure, so bildet sich eine neutrale Verbindung. Um die Mengen derselben zu bestimmen, dampft man den gereinigten Leim zur Trockne ab, trocknet ihn bei 130°, wiegt ihn, löst ihn wieder in Wasser auf und fällt ihn nachher durch eine Auflösung von Gerbsäure in grossem Ueberschusse.

Bei 2 Versuchen erhielt ich auf 100 Theile Leim 135 Theile Gerbsäure. Bei 2 anderen 134 und 135,6.

Man findet darin keine Erdensalze.

Die Analyse gab:

0,317 gaben 0,600 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

0,485 gaben 69 Cubikcent. Gas bei 10,5° und 756,5 Mm. vor dem Versuche. 102 Cubikcent. Gas bei 12,5° und 754,9 Mm. nach dem Versuche.

Das Verhältniss der Kohlensäure und des Stickstoffes fand sich $= CO_2$ 506,5 : N 34,5 = 31 : 2 dem Volumen nach.

	Gef.	At.	Ber.	
Kohlenstoff	52,34	31	2369,55	52,24
Wasserstoff	4,83	34	212,15	4,68
Stickstoff	7,84	4	354,07	7,80
Sauerstoff	34,99	16	1600,00	35,28
			4535,77.	

Die Formel $C_{31}H_{34}N_4O_{16}$ besteht aus $C_{13}H_{20}N_4O_5 + C_{18}H_{10}O_9 + 2Aq$.

Die letztere giebt Gerbsäurehydrat. Nun wiegt nach 135 Th. Gerbsäure auf 100 Th. Leim das Atom des letzteren 1908, während die Verbindung des Leims mit dem basischen schwefelsauren Eisenoxyd (*Poggend. Ann. Bd. 40, S. 282.*) $\frac{5716}{3} = 1906$ giebt. Berechnen wir das Resultat der in den angeführten Annalen mitgetheilten Analysen nach der Formel $C_{13}H_{20}N_4O_5$, so erhalten wir für die Zusammensetzung des Leims:

	Hirschhorngallerte. I.	Hirschhorngallerte. II.	Seidengallerte.	Fischleim.	At.	Ber.
Kohlenstoff	50,048	50,048	49,491	50,757	13	50,37
Wasserstoff	6,477	6,643	6,357	6,644	20	6,33
Stickstoff	18,350	18,388	19,190	18,313	4	17,95
Sauerstoff	25,125	24,921	24,962	24,286	5	25,35.

Das Atomgewicht des Leims nach der Formel ist 1972,54.

Die Zusammensetzung des Leimtannates kann auf mehrere Weise abgeändert werden. Ich habe weiter oben eine neutrale Verbindung der Gerbsäure und des Leimes angeführt. Diess ist aber nicht die einzige Verbindung, welche man sich verschaffen kann. H. Davy fand eine aus 100 Th. Leim und 85,2 Gerbsäure bestehende Verbindung. Nach dieser Verbindung ist das Atomgewicht des Leimes 3008. Es scheint daher, dass letztere aus 3 At. Leim und 2 At. Gerbsäure bestand.

Man verschafft sich dieses Tannat, wenn man eine Auflösung von Leim durch nicht überschüssige Gerbsäure fällt. Bei 130° getrocknet, gab sie mir bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0,459 gaben 0,862 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

Sie enthält keine Kalksalze.

Die Kohlensäure und der Stickstoff wurden in dem Verhältnisse von CO_2 265 : N 21,25 = 75 : 6 dem Volumen nach erhalten. Bei einem anderen Versuche mit einem zu einer anderen Zeit bereiteten Tannate verhielt sich die Kohlensäure zum Stickstoffe = 673 : 47,25 = 75 : 6. Diess giebt nach Atomen 75 : 12.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	51,93	75	51,91
Wasserstoff	5,06	88	4,97
Stickstoff	9,63	12	9,62
Sauerstoff	33,38	37	33,50.

Atomgewicht 11044,09.

Dieses Tannat besteht daher aus $3(C_{13}H_{20}N_4O_5) + 2(C_{18}H_{10}O_9 + Aq.)$

Schiebel hat noch andere Verbindungen gefunden. Er fand, fast wie H. Davy, auf 100 Th. Leim 88,9 Th. Gerbsäure, welche das Atomgewicht des Leimes auf 2883 bringt = 1½mal 1972,54, wobei man immer in dem Tannate $C_{18}H_{10}O_9 + 2Aq$ annimmt, was nach der letzten Analyse wahrscheinlich ist. Bei 2 anderen Versuchen fand Schiebel auf 100 Th. Leim 59,25 und 118,5 Gerbsäure, welche das Atomgewicht des Leimes auf 4275 und 2138 bringen und die Verbindungen als Doppelt- und Einfachleimtannate erscheinen lassen, mit Unterschieden, welche sich leicht erklären, wenn man erwägt, dass Schiebel keine nach Pelouze bereitete Gerbsäure anwandte, sondern Gerbstoff der Eichenrinde (*Berzelius's Lehrb. d. Chem. Th. 7*). Nach diesen verschiedenen Thatsachen scheint es mir, dass die Zusammensezzung des Leimes gesetzt werden muss = $C_{13}H_{20}N_4O_5$.

Das Erythroprotid und das Protid kommen dem Leim nahe. Das erstere ist Leim weniger N_2H_4. Der rothe Körper bildet sich daher wahrscheinlich aus Leim und zwar mit viel Leichtigkeit.

Ich muss noch hinzufügen, dass 0,6935 Hausenblase, bei

100° getrocknet und nach Berzelius's Verfahren mit 3,0285 Bleioxyd verbunden, bei 100° nichts verloren. Die getrocknete Verbindung wog bei 100° 3,7220. Bei 120° wog sie 3,7180.

Die 4 Milligr. Wasser, welche bei 120° entwichen, konnten kein chemisch verbundenes Wasser sein. Der blos bei 100° getrocknete Leim verlor noch einige Milligr. bei 120°, so wie das Fibrin, der Eiweissstoff und die meisten thierischen Substanzen. Ueber 120° erleiden sie keinen Verlust mehr.

XLIX.

Ueber Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff.

Von
H. ROSE.*)

Leverrier hat vor einigen Jahren einige Versuche über die beiden Modificationen des Phosphorwasserstoffgases bekannt gemacht, durch welche er zu zeigen gesucht hat, dass das selbstentzündliche Gas mit einer geringen Menge eines Phosphorwasserstoffgases gemengt sei, das, weniger Phosphor enthaltend, aus 1 At. Phosphor und 2 At. Wasserstoff besteht. Dieses Gas, von welchem das gewöhnliche selbstentzündliche Gas ungefähr $\frac{1}{15}$ seines Volumens enthalten soll, hat er weder dargestellt, noch seine Zusammensetzung durch Versuche bestimmt; er nimmt indessen an, dass es an der Luft sich von selbst entzünde, und dass die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Gases durch die Gegenwart dieser hypothetischen Gasart bedingt würde. Durch den Einfluss des Lichtes wird nach ihm dieses Gas in festes Phosphorhydrür (aus 1 At. Phosphor und 1 At. Wasserstoff bestehend) und in gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Die einzigen Versuche, welche Herrn Leverrier zur Annahme dieser hypothetischen Substanz berechtigen, sind die, dass er bei der Analyse des gewöhnlichen selbstentzündlichen Gases eine sehr geringe Menge Phosphor mehr erhalten hat, als die Zusammensetzung, aus der Formel $P + 3H$ berechnet, angiebt.

Leverrier scheint bei der Aufstellung seiner durch fast keine Versuche unterstützten gewagten Hypothesen ganz unbe-

*) Aus den Berichten der Berliner Akademie.

kannt mit den mannigfaltigen Versuchen gewesen zu sein, die vor ihm mehrere Chemiker angestellt haben, um die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases aufzufinden. Namentlich scheint er die Arbeit von Graham darüber nicht gekannt zu haben, und auch nicht die Versuche von Magnus über das feste Phosphorhydrür.

Herr H. Rose hat bei den mannigfaltigen Untersuchungen, die er mit dem selbstentzündlichen Gase anstellte, dasselbe sorgfältig von Phosphordämpfen auf die Weise gereinigt, dass er es, um es zugleich vollständig zu trocknen, zuerst durch eine tubulirte Vorlage, die Chlorcalcium enthielt, und darauf durch eine 4 bis 5 Fuss lange Röhre, die ebenfalls mit Chlorcalcium angefüllt war, leitete. Wenn nur eine geringe Hitze bei der Bereitung des Gases und wenn keine Detonation in der Röhre stattgefunden hatte, so setzten sich die Phosphordämpfe, welche dem Gase und den Wasserdämpfen folgten, nur auf das Chlorcalcium der Vorlage und höchstens auf die Chlorcalciumstücke in der vordern Röhre. Das auf diese Weise gereinigte Gas war vollkommen frei von Wasserdämpfen und konnte, ohne Phosphor oder Phosphorhydrür abzusetzen, im Dunkeln, im Tageslichte und im Sonnenlichte aufbewahrt werden.

Nur mit einem auf diese Weise gereinigten Phosphorwasserstoffgase stellte Hr. H. Rose die Versuche an, die er früher beschrieben hat. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass der Phosphor, welcher sich auf das Chlorcalcium absetzt, Wasserstoff enthalten kann und Phosphorhydrür sei; Hr. Rose hat ihn indessen nie darauf untersucht.

Es ist eine alte Meinung, dass das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch's Stehen und besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts einen Theil seines Phosphors verlöre und sich in nicht selbstentzündliches Gas verwandle, von welchem man früher glaubte, dass es weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas enthalte. Hr. Rose hat indessen schon seit längerer Zeit bei mehreren Gelegenheiten bemerkt, dass ein auf die oben angeführte Weise gereinigtes Gas nie Phosphor absetzt; indessen nach dem Erscheinen der Abhandlung von Leverrier wurden darüber von ihm noch einige Versuche angestellt. Phosphorwasserstoffgas, durch Behandlung von Kalilösung mit Phosphor, so wie durch's Erhitzen der phosphorigen Säure erhalten,

wurden auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium gereinigt und theils über Quecksilber, theils über ausgekochtem Wasser in mehreren Flaschen aus weissem Glase, die mit eingeriebenen Stöpseln und zur Sicherheit noch mit einem Kitt vollkommen verschlossen wurden, aufgefangen. Ein Theil der Flaschen wurde an einem dunklen Orte aufbewahrt, ein anderer Theil während zweier Jahre hintereinander dem Sonnenlichte ausgesetzt. Aber obgleich die Einwirkung des Lichtes bisweilen durch eine sehr starke Sonnenhitze unterstützt wurde, die in den Mittagsstunden von einer weissen Wand auf die Flaschen reflectirt wurde, so blieb das Gas in allen Flaschen unverändert und dem gleich, das in Flaschen an einem dunkeln Orte aufbewahrt wurde.

Diese Versuche widerlegen die Ansicht des Hrn. Leverrier, die übrigens ganz im Widerspruche mit Versuchen steht, die Hr. Rose vor längerer Zeit angestellt hatte. Es war ihm geglückt, das Phosphorwasserstoffgas mit einigen flüchtigen Chloriden, namentlich mit dem Titanchlorid, Zinnchlorid, Aluminiumchlorid und selbst mit dem Chlorwasserstoffe zu verbinden. Das vermittelst Kochen von Kalilösung mit Phosphor bereitete Gas gab dieselben Verbindungen wie das durch Erhitzen der wasserhaltigen phosphorigen Säure erhaltene. Aus diesen Verbindungen konnte das Gas im selbstentzündlichen Zustande ausgetrieben werden, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit; im nicht von selbst an der Luft entzündlichen Zustande, wenn sie mit allen anderen wässerigen Flüssigkeiten übergossen wurden. Auf diese Weise konnte das aus der phosphorigen Säure entwickelte Gas selbstentzündlich und das vermittelst Kochen von Phosphor und Kalilösung erhaltene nicht selbstentzündlich gemacht werden, was übrigens Graham auch auf andere Weise gelang.

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Als Hr. H. Rose diesen Körper analysirte, stellte er die Vermuthung auf, dass aus der analogen Zusammensetzung desselben mit der des Salmiaks und aus dem Grunde, dass beide in Würfeln krystallisiren, ein Isomorphismus des Phosphorwasserstoffes und des Ammoniaks abgeleitet werden könnte, obgleich nur mit einer gewissen Unsicherheit, da die Krystallformen des regulären Krystallisationssystems von den verschiedenartigsten Körpern angenommen werden können.

Als Hr. Rose seine Versuche über das Phosphorwasserstoffgas im Anfange des Jahres 1832 bekannt machte, nahm er an, dass dasselbe aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, bestände, da allgemein die spec. Gewichte der elementaren Gase und Dämpfe den Atomgewichten derselben proportional angenommen wurden. Kurze Zeit darauf indessen machte Dumas die merkwürdigen Resultate seiner Wägungen des Schwefel- und Phosphordampfes bekannt, aus denen sich ergab, dass das, was man beim Phosphor ein Atom nennt, $\frac{1}{2}$ Vol. des Dampfes entspricht. Nach dieser Zeit musste man im Phosphorwasserstoffgase $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, beide zu 1 Vol. condensirt, annehmen, wenn man nicht die gewagte Ansicht aufstellen will, die sich übrigens durch nichts beweisen lässt, dass der Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgase noch einmal so leicht wäre als im reinen Zustande.

Wenn indessen $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas im Phosphorwasserstoffgase mit $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf, im Ammoniak hingegen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas verbunden, und daher die Verdichtungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sie in ihren festen krystallisirten Verbindungen isomorph sind.

Hr. H. Rose hatte vor länger als 8 Jahren eine Quantität des Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoffes bereitet und dasselbe in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Durch die Flamme einer Spirituslampe war der Körper von einer Stelle zur anderen getrieben und an der einen möglichst concentrirt. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichneter Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren und einen starken Diamantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die grössten Krystalle nur durch das Glas bemerkt werden konnten und kleinere sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, dass sie keine Würfel bildeten, sondern dass sie, wie sich auch Hr. G. Rose überzeugte, zum 4gliedrigen Krystallisationssysteme gehörten.

Da nun der Salmiak bestimmt zum regulären Krystallisa-

tionssysteme gehört, so ergiebt sich hieraus unzweideutig, dass Ammoniak und Phosphorwasserstoff in ihren Verbindungen nicht isomorph sein können.

L.

Ueber einige Amalgame.

Von

A. DAMOUR.

(Annales des Mines t. XV. I. livraison 1839. p. 45.)

Das am allgemeinsten angewandte Verfahren, Amalgame zu erhalten, besteht darin, dass man jedes der verschiedenen Metalle in gehörig zertheiltem Zustande bei einer höhern oder niedrigern Temperatur mit Quecksilber zusammenbringt. Da dieses Verfahren nicht bei gewissen Metallen gelingen kann, die eine sehr schwache Verwandtschaft zum Quecksilber besitzen, so wünschte ich zu untersuchen, ob die Elektrochemie einige Hülfsmittel zu diesem Zwecke darböte. Die Mittel, deren ich mich mit Erfolg bedient habe, gründen sich auf Folgendes:

1) Man muss zuvor das Quecksilber mit einem Metalle verbinden, welches eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoffe besitzt und so die Rolle eines elektro-positiven Elementes spielen kann.

2) Man muss die erhaltene Legirung mit einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung des mit dem Quecksilber zu verbindenden Metalles zusammenbringen.

Man begreift leicht, was aus dieser Operation hervorgehen muss. Das elektro-positive Metall wird der Pol, wohin sich der Sauerstoff und die Säure der Auflösung begeben, während der Wasserstoff und die frei gewordenen Metalltheilchen zu dem negativen Pole übergehen. Dieses Metall befindet sich daher in den günstigsten Umständen, um sich mit dem Quecksilber, welches hier den negativen Pol darstellt, zu legiren.

Da mir das Zink am besten die Vortheile in sich zu vereinigen schien, welche dieses Verfahren darbietet, so wählte ich es vorzugsweise, um es mit dem Quecksilber zu vereinigen und nachher diese Zusammensetzung zu dem eben erwähnten

Gebrauche anzuwenden. Ich will gleich Einiges über diese Legirung sagen.

Zinkamalgam.

Das Zink vereinigt sich mit dem Quecksilber sehr leicht. Man braucht blos diese beiden Metalle bei einer Temperatur zusammenzubrigen, die etwas unter dem Siedpuncte des Quecksilbers ist, so bildet sich dieselbe. Bei der gewöhnlichen Temperatur zeigt sich das aus sechs Theilen Quecksilber auf einen Theil Zink bestehende Amalgam mit folgenden Charakteren: Es ist fest, körnig und lässt sich unter dem Hammer zerschlagen. Seine Farbe ist hell zinnweiss. Es erhält sich in trockner Luft, ohne sich zu verändern. Beim Zutritte der Luft bis zum Siedpuncte des Oeles erhitzt, wird es flüssig, ohne sich zu verändern, aber bei einer stärkern Wärme entwickelt sich Quecksilber in Gestalt von Tröpfchen, ohne dass es möglich ist, durch dieses Mittel das Metall ganz von dem Zinke, das mit ihm verbunden ist, abzuscheiden. Bei dunkler Rothglühhitze decrepitirt es stark, und wenn man die Temperatur noch mehr steigert, so verbrennt es endlich mit einem lebhaften Glanze. Schwache Salpetersäure zersetzt es leicht in der Kälte. Das Quecksilber bleibt, ohne sich zu verändern, bis das Zink ganz aufgelöst ist. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, wenn sie nur mit wenig Wasser verdünnt sind, haben auf das Amalgam eine sehr langsame Wirkung.

Aetzammoniak und Salmiak zersetzen es, aber ausserordentlich langsam; das Zink oxydirt sich auf Kosten des Wassers und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst zurück.

Nickelamalgam.

Um Quecksilber mit Nickel zu verbinden, giesst man saures Chlornickel, welches in von Luft befreitem Wasser aufgelöst ist, in eine Flasche, übersättigt dieses Salz mit Ammoniak und legt ein Stück Zinkamalgam auf den Boden der Flasche, welche man sogleich verschliesst. Zahlreiche Gasblasen erscheinen sogleich auf der Oberfläche des Amalgams, die Flüssigkeit, zuvor dunkelblau, wird farblos, das Zink löst sich zum grossen Theil auf und wird durch metallisches Nickel ersetzt, welches sich mit dem Quecksilber verbindet, indem es

auf der Oberfläche dieses letzteren Metalles Auswüchse in Gestalt von Blumenkohl bildet. Nach Verlauf einiger Tage ist die Operation beendigt, wenn die entfärbte Flüssigkeit durch neue Mengen ammoniakalischer Auflösung von Chlornickel ersetzt wird, bis die ganze Gasentwickelung aufgehört hat*).

Das auf diese Weise erhaltene Amalgam hält noch eine beträchtliche Menge Zink zurück. Um dieses letztere Metall so sehr als möglich davon abzuscheiden, pulvert man es und kocht es einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Dadurch wird das Quecksilber nicht angegriffen, während das Zink sich allmählig auflöst, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Setzt man diese Operation allzulange fort, so wird der Nickel von der Säure ebenfalls angegriffen, und der sich entwickelnde Wasserstoff macht sich durch seinen üblen Geruch bemerkbar. Das Amalgam verliert so fast sein ganzes Zink, das es zurückhielt, und lässt sich vom Magnet anziehen. Es verbindet sich in der Kälte mit neuen Mengen Quecksilber äusserst leicht. Man kann es hämmerbar und sogar flüssig machen. Dem Zutritte der trocknen oder feuchten Luft ausgesetzt, bedeckt es sich bald mit einem schwarzen Pulver von Nickeloxyd, das immer mehr zunimmt, bis die Legirung zerstört ist und das Quecksilber seine ursprüngliche Flüssigkeit wieder erhalten hat. Es verändert sich auch nicht leicht unter dem Wasser.

In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, entwickelt es Quecksilber, das Nickel bleibt in Gestalt einer schwammigen aschgrauen Masse zurück, nimmt beim Reiben Metallglanz an und wird vom Magnete stark angezogen. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, beide mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt, greifen das Amalgam in der Kälte nur sehr schwach an. In der Wärme oxydirt sich das Nickel und löst sich langsam darin auf. Salpetersäure löst die beiden Metalle in der Kälte wie in der Wärme zugleich auf.

Kobaltamalgam.

Dasselbe Amalgamirungsverfahren gelingt gleichfalls bei

*) Dieses Gas, mit einem brennenden Körper zusammengebracht, verbrennt unter geringem Detoniren. Es schien mir alle Charaktere des Wasserstoffes zu zeigen. Es ist nöthig, von Zeit zu Zeit die Flasche zu öffnen, um das Gas herauszulassen.

Kobalt. Dieselben Vorsichtsmaassregeln sind erforderlich, um die Legirung in dem möglichst reinen Zustande zu erhalten. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird das Zink leicht davon abgeschieden, ohne dass sich das Kobalt verändert. Es zeigt sich alsdann mit folgenden Charakteren: Es besitzt eine matte silberweisse Farbe und zeigt mehr oder weniger Festigkeit, je nach der Menge des darin enthaltenen Quecksilbers, seine Wirkung auf den Magnet ist sehr stark, selbst ehe noch das Zink völlig davon abgeschieden ist. Wie das Nickelamalgam zersetzt es sich an der Luft, wobei es sich mit einem schwarzen Pulver von Kobaltoxyd bedeckt.

In einer Röhre oder auf Kohlen erhitzt, verflüchtigt sich das Quecksilber, und das Kobalt bleibt in Gestalt einer grauen Masse zurück, die sich vom Magnet anziehen lässt.

Das Nickelamalgam und Kobaltamalgam können auch erhalten werden, wenn man Zinkamalgam mit einer neutralen Auflösung jedes dieser Metalle in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zusammenbringt. Die Substitution erfolgt eben so gut, nur erfordert sie eine weit längere Zeit. Ich bediene mich daher lieber des ersteren Verfahrens, wobei ich jedoch immer das erhaltene Amalgam mit verdünnter Schwefelsäure koche. Diese letztere Behandlung scheint mir unerläßlich, um das Zink so vollständig als möglich abzuscheiden, was sonst nur mit Schwierigkeit geschieht.

Vermittelst des neutralen salpetersauren Nickeloxydes oder Kobaltoxydes wird das Zinkamalgam zwar zersetzt, aber Kobalt und Nickel werden als Oxyde gefällt, und das Quecksilber wird wieder flüssig.

Ammoniakalische Kupferauflösungen werden durch das Zinkamalgam leicht zersetzt. Das Zink vereinigt sich schnell mit dem Quecksilber, indem es auf seiner Oberfläche kleine weisse, sehr leichte Verzweigungen bildet. Da diese Legirung schon durch andre Mittel erhalten wurde, so wäre ihre Beschreibung hier überflüssig.

Die neutralen Auflösungen von Chrom, Uran, Eisen und Mangan werden durch das Zinkamalgam auch zersetzt. Aber diese Metalle werden blos als Oxyde gefällt, welche sich um das Quecksilber sammeln.

Aus dem Vorhergehenden lässt sich schliessen, dass die-

ses Amalgamirungsverfahren auf alle Metalle anwendbar ist, welche das Zink aus ihren Auflösungen im metallischen Zustande fällt. Es bliebe jetzt noch zu untersuchen übrig, ob es nicht mit einigen Metallen gelingt, welche durch das nicht mit Quecksilber verbundene Zink nicht gefällt werden.

LI.

Ueber den Sodalith und Cancrinit.

Von

G. ROSE*).

— — Unter den verschiedenen Mineralien, die das Ilmengebirge so berühmt gemacht haben, finden sich noch 2, die eine genauere Berücksichtigung verdienen, da sie bisher nur sehr unvollkommen oder noch gar nicht bekannt gewesen, aber durch ihr Verhältniss zum Eläolith sehr merkwürdig sind; diess ist der Sodalith, eine schöne blaue Varietät, die man bisher für eine eigenthümliche Gattung gehalten und mit dem Namen Cancrinit zu Ehren des russischen Finanzministers Grafen Cancrin belegt hat, und ein neues Mineral, auf das der Verfasser nun vorschlägt den Namen Cancrinit zu übertragen, der durch die Identität des bisherigen Cancrinits mit dem Sodalith für jenen wegfallen musste.

Der Sodalith des Ilmengebirges ist von den übrigen bekannten Varietäten des Sodaliths besonders durch seine Farbe ausgezeichnet, die meistens sehr schön saphirblau, aber doch in den verschiedenen Stücken mehr oder weniger intensiv ist. Er ist nicht krystallisirt, findet sich nur in kleinen Partien, die in der Regel aus einem Individuum bestehen und nach den Flächen des Dodekaëders vollkommen spaltbar sind.

Er ist stark glänzend, von Glasglanz, durchscheinend bis durchsichtig. Härte unter Feldspath; spec. Gew. 2,288.

In Chlorwasserstoffsäure löst er sich leicht auf und gelatinirt damit; vor dem Löthrohre verliert er, wie die grüne grön-

*) Aus einer in den Berichten der Berliner Akademie (1839. p. 56.) befindlichen Abhandlung: „Ueber die mineralogische und geognostische Beschaffenheit des Ilmengebirges."

ländische Varietät, die Farbe und schmilzt zu einem weissen blasigen Glase.

Nach einer Analyse, die E. Hofmann (der jetzige Professor der Mineralogie in Kiew) schon im Jahre 1830 im Laboratorium von Hrn. H. Rose angestellt hat, besteht dieses Mineral aus:

Natron	24,47
Kalkerde	0;32
Thonerde	32,04
Kieselsäure	38,40
	95,23.

Der Verlust von 4,77 p.C., der damals nicht zu ermitteln war, besteht in Chlor. Der Verf. fand bei einem besonderen Versuche davon 7,1 p.C., die 5,48 p.C. wasserfreier Salzsäure entsprechen. Rechnet man diese zu den angegebenen Bestandtheilen hinzu, so erhält man noch einen kleinen Ueberschuss. Die Formel, welche sich nun sehr leicht aus dieser Zusammensetzung ableiten lässt, ist:

$$\dot{N}_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + NaCl_3,$$

eine Formel, die schon von Kobell nach den Arfvedson'schen Analysen des Sodaliths vom Vesuv aufgestellt hat. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung, so fällt sie folgendermaassen aus:

Natron	25,45	oder	Natron	19,09
Thonerde	31,37		Thonerde	31,37
Kieselsäure	37,60		Kieselsäure	37,60
Salzsäure	5,58		Natrium	4,74
	100,00		Chlor	7,21
				100,00.

Der Cancrinit ist dadurch höchst merkwürdig, dass er eine Doppelverbindung darstellt, wie sie bisher noch nicht beobachtet worden ist, nämlich von einem Silicate mit einem Carbonate. Er findet sich, wie der Sodalith, nur derb und theils wie dieser in kleinen Massen, die nur aus einem Individuum bestehen, theils mit dünnstänglichen, stark verwachsenen Zusammensetzungsstücken; er ist nach 3 Richtungen, die sich unter Winkeln von 120° schneiden und parallel den Flächen des regulären sechsseitigen Prisma gehen, sehr vollkommen spaltbar; Bruch uneben.

Licht rosenroth; durchscheinend, in dünnen Stücken ganz

durchsichtig; auf den Spaltungsflächen stark perlmutterartig, in den übrigen Richtungen fettglänzend. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Spec. Gew. 2,453.

In Chlorwasserstoffsäure ist er leicht und unter starkem Brausen auflöslich und gelatinirt damit. Vor dem Löthrohre ist er zu einem weissen blasigen Glase schmelzbar, und mit Phosphorsalz schmilzt er leicht unter Aufschäumen und mit Hinterlassung der Kieselsäure zu einem klaren Glase zusammen, das bei einem grösseren Zusatze des Minerals beim Erkalten opalisirt. Durch anhaltendes Glühen scheint sich der ganze Gehalt an Kohlensäure austreiben zu lassen. Bei einem Versuche, wobei das Mineral eine halbe Stunde im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht wurde, verlor dasselbe 6,18 p.C. Der Rückstand brauste nur noch sehr wenig mit Chlorwasserstoffsäure, gelatinirte aber noch damit.

2 Analysen, wobei das Mineral in Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen wurde, gaben:

Natron	17,38	17,66
Kali	0,57	0,82
Thonerde	28,29	28,24
Kieselsäure	40,59	40,26
Kalkerde	7,06	6,34
Verlust	6,11	6,68.

Die Thonerde enthält nur eine geringe Beimengung von Eisenoxyd; ausserdem findet sich in dem Mineral noch eine Spur von Chlor, die im Eläolith des Ilmengebirges ebenfalls vorkommt.

In einem besonderen Versuche zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäure wurden von dieser 6,38 p.C. erhalten.

Es lässt sich nach diesen Versuchen keine gut stimmende Formel ableiten; die wahrscheinlichste ist indessen:

$$\dot{N}_3\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{C},$$

welche folgende Zusammensetzung voraussetzt:

Natron	19,41
Thonerde	31,89
Kieselsäure	38,23
Kalkerde	5,89
Kohlensäure	4,58.

Hiernach wäre also der Cancrinit eine Verbindung von Eläolith mit Kalkspath, wie der Sodalith eine solche Verbin-

dung von Eläolith mit Chlornatrium ist, wobei noch auffallend erscheint, dass die beiden Substanzen, der Kalkspath und das Chlornatrium, die man hiernach als verbunden mit dem Eläolith betrachten darf, in dem ganzen Gebirgssteine, worin der Sodalith und Cancrinit enthalten sind, nicht vorkommen.

LII.

Ueber die Zusammensetzung der Erde des Giftthales auf Java.

Von

G. J. MULDER.

(*Bullet. de Neerlande. 1838. p. 175.* Vom Hrn. Verf. übersandt.)

Das Giftthal von Java, so bekannt durch die Macht, die Thiere, welche es betreten, zu tödten, ist weder giftig durch die *Anthiaris toxicaria*, noch durch giftige Aushauchungen des Bodens selbst, sondern wahrscheinlich durch Kohlensäure, welche aus der vulcanischen Umgebung, in der es gelegen ist, entwickelt wird. Hr. Blume hat mir eine kleine Quantität der Erde dieses Thales, von der Oberfläche gesammelt, übergeben. Sie war bröcklich, leicht zu Pulver zerreiblich, von rother Farbe, von einem spec. Gew. von 2,398 bei 23° C. und ocherartig. Die Analyse gab mir:

Eisenoxyd mit ein wenig Manganoxyd	48,81
Kieselerde	14,42
Thonerde	33,20
Kohlensaure Kalkerde	1,69
— Magnesia	1,22
Schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Chlorcalcium	0,66
	100,00.

Die Zusammensetzung dieser Erde bietet nichts Besonderes dar. Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwandt, eine flüchtige giftige Substanz zu entdecken, doch vergeblich.

LIII.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1839. No. 2.

Ueber die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial. Von R. Bunsen.
Ueber mehrere neue Vorkommnisse des Selens. Von Kersten.
Ueber den sogenannten Boulangerit. Von Hausmann.
Ueber die wahre Zusammensetzung des natürlichen oxalsauren Eisenoxydes oder Humboldtits, verglichen mit der künstlichen. Von C. Rammelsberg.
Ueber die Identität des Thomsonits u. Comptonits. Von Demselben.
Ueber die Zusammensetzung des Eläoliths. Von Scherer.
Chem. Untersuchung des Valencianits. Von Plattner.
Ueber ein neues Vorkommen des Vanadins. Von Schrötter.
Ueber das Amyloïd, eine neue Pflanzensubstanz. Von Vogel und Schleiden.

Dieselben. No. 3.

Ueber die Constitution der Zuckersäure. Von H. Hess.

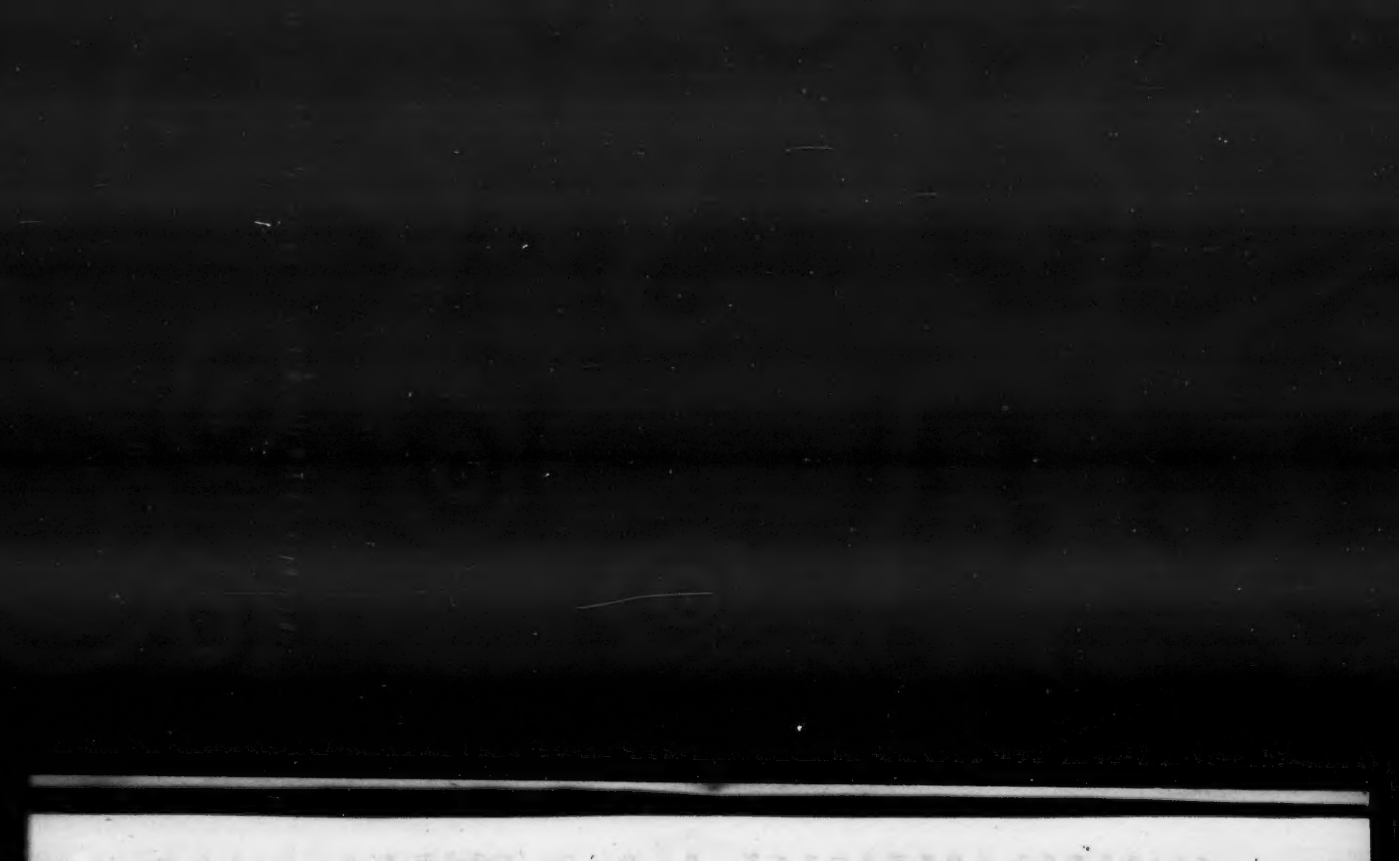
Dieselben. No. 4.

Ueber die Berechnung der Resultate eudiometrischer Analysen. Von Poggendorff.
Ueber das Verhalten einiger Silbersalze im Wasserstoffgase. Von F. Wöhler.
Ueber Phosphorwasserstoff. Von H. Rose.
Ueber die rothen Abänderungen des Gelbbleierzes. Von G. Rose.
Darstellung von reinem kohlensaurem Kali und von Essigäther. Von Landmann.
Darstellung des gereinigten kohlensauren Kali's aus der rohen Pottasche. Von Mayer.

Literatur.

Ueber die wahrscheinliche Zusammensetzung der chemischen Grundstoffe. Von H. Reinsch. Hof u. Wunsiedel, bei Grau. 1839. 8. 96 S.

Violette: Nouv. manipulations chimiques simplifiées, cont. la description d'appareils nouveaux, d'une construction simple et facile et suivies d'un cours de chimie pratique, à l'aide de ces instrumens. 8. 27 B. 8 Fr.



LIV.

Wirkung des Zinkchlorürs auf den Alkohol und die daraus entstehenden Producte.

Von

A. MASSON.

(Erste Abhandlung.)

(*Ann. de Chim. et de Phys. Nov. 1838. p. 225.*)

Die Aetherbildung hat seit langer Zeit den Scharfsinn der ausgezeichnetsten Chemiker in Anspruch genommen, und ungeachtet der zahlreichen Arbeiten, welche ihnen die Wissenschaft zu verdanken hat, haben sie diese merkwürdige Veränderung des Alkohols nicht erklären noch die Art bestimmen können, wie sich die Bestandtheile gruppiren, um Aether zu bilden.

Unter welchen Bedingungen wandelt sich Alkohol in Aetherarten um?

Welches ist die Rolle, welche der Kohlenwasserstoff in diesen Körpern spielt?

Diess sind die beiden Probleme, deren Auflösung die Chemie noch erwartet.

Als ich mich der Untersuchung derselben widmete, hatte ich nicht die Verwegenheit, zu glauben, dass es mir gelingen würde, Hindernisse zu überwinden, die ausgezeichnete Männer vergebens zu bekämpfen suchten. Ich wollte blos nach Dumas's Wunsche Theile der Wissenschaft vervollständigen, mit denen sich dieser Gelehrte mit so viel Eifer und Erfolg beschäftigt. Ich wollte lieber einen von einem solchen Meister aufgefundenen Weg verfolgen, als mich ohne Führer und ohne Zweck auf unbekannte Wege begeben.

Diese erste Abhandlung zerfällt in 2 Theile. In dem ersteren will ich von Neuem die verschiedenen zur Erklärung des wasserhaltigen Aethers aufgestellten Theorien erörtern, und, indem ich die Einwürfe, welche ihrer Annahme entgegenzustehen scheinen, angebe, wollen wir sehen, welche Arbeiten erforderlich sind, um sie zu beseitigen oder zu bestärken.

In der zweiten will ich mich mit der Wirkung beschäftigen, welche das Zinkchlorür auf den Alkohol äussert.

Erster Theil.

Erste Theorie.

Wenn man unter Anwendung von Wärme Alkohol der Wirkung der Schwefelsäure, der Fluorborsäure *), Arsenikäsäure **), Phosphorsäure ***), Chlorzinnsäure †), Chromsäure ††) unterwirft, so erhält man bei einer gewissen Temperatur wasserhaltigen Aether und Wasser.

Da die Vereinigung der Elemente dieser beiden Körper Alkohol ausmacht und die vorher erwähnten Substanzen starke Verwandtschaft zum Wasser zu haben scheinen, so könnte man annehmen, dass ihre Anwesenheit seine Bildung bestimmte, während der gebildete Aether sich verflüchtigte. Diese Theorie, welche lange Zeit den Bedürfnissen der Wissenschaft genügte, kann nicht Stand halten gegen die Einwürfe, welche neue Untersuchungen veranlasst haben. Ich will hier einige Thatsachen anführen, mit denen sie im Widerspruche steht.

1) Es giebt Substanzen, die grössere Verwandtschaft zum Wasser als diese Säuren haben und die bei verschiedenen Temperaturen, mit Alkohol zusammengebracht, keinen Aether erzeugen. Ich führe als Beispiele das Chlorcalcium, das Kali, den Kalk u. s. w. an.

2) Mit dem Aether geht immer Wasser in ziemlich beträchtlicher Menge über.

*) *Desfosses, Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI. p. 72.*

**) *Boullay, Journ. de Pharm. T. I. et Annales de Chimie. T. LXXVIII.*

***) *Lassaigne, Ann. de Chim. et de Phys. T. XIII. p. 294.*

†) *Liebig, Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. p. 131.*

††) Ebendas. T. XVI. p. 102. Ich habe mich vergeblich bemüht, mir die Abhandlung, von der Liebig spricht, nämlich über die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Zinnchlorid, zu verschaffen, und ich führe diese Thatsache nur nach diesem Chemiker an. Indessen wäre es möglich, dass er die Bildung, nicht des wasserhaltigen Aethers, sondern irgend einer Aetherart, z. B. des Salzäthers, gemeint hätte, und dass er auf die schönen Untersuchungen Thénard's über diesen Körper (*Mémoires de la Société d'Arcueil. T. I. p. 117.*) anspielte, in denen dieser letztere Gelehrte nach seinen Vorgängern und seinen eigenen Untersuchungen die meisten Chlorüre so betrachtet, als könnten sie blos durch den Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, die sie enthalten, Salzäther geben. (Ebendaselbst. p. 141.)

3) Da sich der Aether nicht in der Kälte bildet, so begreift man nicht, wie die Säuren durch ihre Verwandtschaft zum Wasser wirken könnten, weil diese Kraft in dem Maasse abnimmt als die Wärme zunimmt.

4) Wasserfreie oder sehr concentrirte oder in grosser Menge angewandte Schwefelsäure erzeugt keinen Aether, sondern sehr verschiedene Substanzen, obwohl die Verwandtschaft der Säure zum Wasser in diesen verschiedenen Fällen sehr gross ist.

5) Endlich giebt es Thatsachen, von denen diese Theorie keine Rechenschaft giebt, und zu diesen gehört die Bildung desjenigen Oeles, welches sich zu einem gewissen Zeitpuncte der Operation bildet und das ein wesentliches Product bei den Erscheinungen der Aetherbildung auszumachen scheint.

Zweite Theorie.

Wenn man in der Kälte, oder noch besser, in der Wärme wasserhaltige Schwefelsäure auf Alkohol wirken lässt, so erhält man eine Säure, die in ihren Verbindungen durch 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aether dargestellt werden kann. Diese isolirte Thatsache hat auf folgende Theorie der Aetherbildung geleitet.

Schwefelsäure, mit Alkohol zusammengebracht, wandelt ihn in Schwefelweinsäure um. Diese Säure, auf eine Temperatur gebracht, die Liebig zwischen 127 und 160° annimmt, zersetzt sich in Schwefelsäure, Aether und Wasser.

Diese beiden letztern Körper entwickeln sich, oder besser, der Aether verflüchtigt sich, indem er eine grössere oder geringere Menge Wasser mit sich fortnimmt, je nach der Temperatur des Gemenges.

Man wendet gegen diese Erklärung ein, dass, da der Aether beim Entstehen sich des Wassers bemächtigt, um Alkohol zu bilden, es unmöglich sei, die gleichzeitige Entwikkelung von Aether und Wasser anzunehmen. Liebig bemerkt aber, dass die Gleichzeitigkeit nur scheinbar sei, indem das Wasser aus der verdünnten Säure und der Aether aus der Schwefelweinsäure kommen. Der Einwurf und seine Beantwortung sind von keiner Wichtigkeit. Wirklich folgt daraus, dass der Aether im Moment seiner Bildung sich des Wassers be-

mächtigen kann, um bei einer gewissen Temperatur Alkohol zu erzeugen, keineswegs, dass diese Wirkung bei 127 — 160° stattfinden könne. Im Gegentheile darf man annehmen, dass bei dieser Temperatur jede Verbindung zwischen Aether und Wasser unmöglich ist. Nimmt man jedoch an, dass bei diesem Wärmegrade der Aether im Moment seiner Bildung sich des Wassers bemächtigen könne, um Alkohol zu bilden, so würde Liebig's Antwort die Schwierigkeit nicht aufheben, denn der Aether würde sich eben sowohl des Wassers, welches aus der verdünnten Säure entsteht, als desjenigen bemächtigen, welches aus der Schwefelweinsäure sich erzeugt. Wenn der Aether, durch die verdünnte Säure hindurch geht, welche sich um den Punct, wo die Zersetzung der Schwefelweinsäure stattfindet, in vollem Sieden befindet, so würde er sich nothwendig des Wasserdampfes bemächtigen und Alkohol bilden. Diess findet jedoch nicht statt, weil man bei dieser ganzen Operation keine Spur dieses Körpers bemerkt. Folgende Thatsachen stimmen mit dieser Theorie nicht sehr überein.

1) Die Schwefelweinsäure zersetzt sich leicht unter dem Einflusse einer gelinden Wärme und oft sogar freiwillig im luftleeren Raume. Wie kann man also annehmen, dass sie in einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure eine Temperatur von 127—160° ertragen könne? Ich kann nicht glauben, dass diese Temperaturen, unterhalb deren sie sich zersetzt, ihre Bildung begünstigen können, und ich bin geneigt, anzunehmen, dass der Alkohol auf die Schwefelsäure nach Art des Wassers wirkt, mit dem Unterschiede, dass, je mächtiger die Basis ist, sie desto besser in den Alkoholverbindungen die Eigenschaften der Säure neutralisirt, dass diese Alkoholverbindungen unter dem Einflusse der Basen zersetzt werden, um schwefelweinsaure Salze zu bilden.

2) Wenn der Aether gleich vom Anfange der Wirkung des Alkohols auf die Säure fertig gebildet vorhanden ist, so fragt sich, warum man nur bei 127° Aether erhält.

Darauf antwortet man, dass die Schwefelweinsäure sich nur erst bei 127 — 160° (was nicht sehr mit dem übereinstimmt, was man von dieser Säure weiss) zersetzt, und man kann zwar sagen, dass bei dieser Temperatur der Aether im Moment seiner Bildung sich nicht mehr des Wassers bemächtige, was bei

den niedrigeren Temperaturen stattfindet. Diess ist aber zu wenig Thatsache, als dass man eine solche Folgerung als richtig daraus ableiten könnte.

3) Die Schwefelweinsäure bildet sich in einem Puncte der flüssigen Masse, während sie an einem anderen Puncte sich zersetzt.

Wollte man sagen, dass man die Masse als aus 2 Theilen bestehend betrachten könne, von denen der eine, die in concentrirter Säure befindliche Schwefelweinsäure, sich zersetze, während dagegen in dem andern die verdünnte Säure sich unter Bedingungen befinde, die der Bildung der Schwefelweinsäure günstig sind; so wäre diess sehr gut, wenn nicht das Ganze ein inniges Gemenge wäre. Wie kann man aber annehmen, dass ein mit verdünnter Säure umgebenes Molecül von Schwefelweinsäure sich zersetze, während das daneben befindliche wieder Säure erzeuge, und warum sollte der sich entwickelnde Aether nicht auch Weinsäure bilden, da er Magnus's und Sérullas's Versuchen zufolge sich unter den dieser Reaction angemessenen Umständen befindet.

Es scheint mir ausserdem unmöglich, anzunehmen, dass Schwefelweinsäure, auf eine beständige Temperatur gebracht, sich leichter in einer concentrirten als in einer verdünnten Säure zersetze. Es würde ausserordentlich nützlich für diese Theorie sein, zu untersuchen, ob die Schwefelweinsäure, in unveränderlichen Verhältnissen mit Alkohol und Wasser vermischt, sich zum Lichte und zur Wärme wie eine Auflösung von Schwefelsäure in Alkohol verhalten. Ich meinerseits glaube es nicht, und bis ein vollständigerer Beweis gegeben wird, werde ich die Schwefelweinsäure als zufällig und nicht als wesentlich für die Aethertheorie betrachten.

Thénard *) glaubt, dass der Alkohol, wenn er in die Masse gelangt, ihre Temperatur bis zu dem Puncte erniedrigt, dass die Erzeugung der Schwefelweinsäure möglich wird. Diese sehr scharfsinnige Erklärung liesse sich nur auf eine fortgehende Destillation anwenden, und nachher ist es leicht, sich zu überzeugen, dass der Strahl von Alkohol die Temperatur des Bades nicht von 150—160° bis unter 127° bringen kann.

*) *Chimie, 5. Ausg. T. IV. p. 402.*

4) Liebig sucht nicht die Bildung der Oele zu erklären, welche gegen Ende der Operation erscheinen. Er betrachtet sie als zufällig, während sie die Folge der von der Schwefelsäure auf den Alkohol geäusserten Wirkung sind. Es geschieht oft, dass, wenn man mit kleinen Mengen Substanz arbeitet, man blos Spuren von Körpern erhält, die, da sie doch eins der Elemente der zu erörternden Frage ausmachen, unbemerkt übergehen und auf falsche Theorien leiten. Man kann nicht dringend genug die Angabe der Mengen, mit denen gearbeitet wird, verlangen. So erhält man mit wenig Phosphorsäure nur Spuren von süssem Oel, das man alsdann als zufällig betrachtet, während man beim Arbeiten mit grossen Massen wahrscheinlich diesen Körper als wesentliches Product entstehen sehen würde. Diess will ich später untersuchen.

Aus dem Vorhergehenden können wir schon schliessen, dass die vorige Theorie sich nicht auf eine Anzahl hinreichender Thatsachen stützt, dass ferner die, welche ihr als Grundlage dienen, noch nicht begründet und hypothetisch sind, und dass sie endlich keine genaue Rechenschaft von den Erscheinungen giebt, welche die Aetherbildung begleiten.

Es ist nothwendig, zu untersuchen, ob in allen Fällen die Bildung von Weinsäure dem Erscheinen des Aethers vorausgehe und, wenn die Temperatur oder die Zersetzung dieser Säure stattfindet, mit der Natur des wirksamen Körpers sich verändert.

Nach Desfosses scheint Fluorborsäure keine Weinsäure mit Alkohol zu bilden, und doch giebt sie Aether. Diess dient schon zur Unterstützung der vorher angeführten Einwürfe, so wie im Gegentheile ganz neuerlich *) Guérin bewiesen hat, dass die Aetherweinsäure, selbst bis 165° erhitzt, keinen wasserhaltigen Aether giebt, sondern blos etwas Essigäther, welcher von den Reactionen der Bestandtheile der Säure herrührt.

Dritte Theorie.

Contact-Theorie.

Als Mitscherlich **) ein Gemenge von Wasser und Schwefelsäure ungefähr bis 140° erhitzt hatte, liess er reinen

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. LXII. p. 55.*

**) Poggend. Ann. Bd. III. S. 273.

Alkohol in der Art hineintreten, dass der Wärmegrad unverändert blieb. Er erhielt alsdann Wasser und Aether ohne Beimischung anderer Producte und fast ganz in dem von der Theorie angegebenen Verhältnisse. Da die Säure sehr kurze Zeit mit dem Alkohol in Berührung war, so nimmt Mitscherlich an, dass die Aetherbildung unter dem Einflusse einer eigenthümlichen Kraft erfolge, welche Berzelius katalytische Kraft nennt *).

Diese Theorie ist sehr einfach und muss diejenigen ganz befriedigen, welche es für nothwendig gehalten haben, in der Wissenschaft eine neue Kraft anzunehmen. Viele Chemiker läugnen aber das Dasein dieser Kraft und erkennen sie für unnütz, und ich kann nichts Besseres thun als die Aeusserung eines Gelehrten anzuführen, dessen Meinung in der Wissenschaft von grossem Gewicht ist. Liebig drückt sich darüber also aus:

„Obwohl sich nicht läugnen lässt, adss diese Thatsachen (Gährung u. s. w.) nicht nach der gewöhnlichen Zersetzung eines Salzes durch eine Säure sich erklären lassen, so giebt diess uns doch nicht den entferntesten Grund zur Schaffung einer neuen Kraft durch ein neues Wort, welches die Erscheinung ebenfalls nicht erklärt. Die Annahme dieser neuen Kraft ist der Entwickelung der Wissenschaft nachtheilig, indem sie den menschlichen Geist scheinbar zufrieden stellt und auf diese Art den Forschungen eine Grenze setzt."

Schon seit lange hegte ich dieselbe Ansicht und glaubte, dass, so lange man die Moleculäranziehung noch nicht erschöpft habe, es unnütz, ja wohl gar gefährlich wäre, bei jedem Schritte in der Wissenschaft ein neues Wort einzuführen, um die unbekannte Ursache einer neuen Thatsache auszudrücken. Die Moleculäranziehung ist eine durch alle Naturerscheinungen bewiesene Thatsache, die bis jetzt zu ihrer Erklärung ausreichte. Warum will man daher so leicht darauf verzichten?

Ich sehe nicht ein, welche Fortschritte die Wissenschaft durch diejenigen gemacht hat, welche dafür elektrische Anziehung setzen wollten, noch welche Wirkungen durch die elektrischen Atmosphären der Atome erklärt wurden.

*) Geiger's Handb. d. Pharm. 5. Aufl., von Liebig. S. 84.

Die Verwandtschaft, oder noch besser, die Wirkung der Substanz auf die durch solche Agentien, wie Wärme, Elektricität, Licht, modificirte Materie wird, wenn man sie gehörig untersucht, lange noch die Arbeiten der Physiker und Chemiker leiten müssen, und Alles dient dazu, zu beweisen, dass, wenn man an die Stelle der Kraft selbst eins von den vorher angeführten Agentien setzen will, man die Wirkung für die Ursache und umgekehrt genommen hat. Es scheint mir nothwendig, mit Sorgfalt die Untersuchung der Erscheinungen wieder vorzunehmen, welche man durch katalytische Kraft erklären wollte und unter die man ohne Zweifel die Wirkung der Oxalsäure und des Ammoniaks auf das Oxamid ohne die gründliche Arbeit Dumas's gesetzt haben würde.

Aus diesem Allen geht hervor, dass das Dasein der katalystichen Kraft nicht hinreichend bewiesen ist und dass man unter Annahme derselben die vorher erwähnte Theorie nicht als vollständig betrachten kann, weil es dabei nur eine einzige erklärte Thatsache giebt, die der Umwandlung des Alkohols in Aether durch Schwefelsäure. Es ist alsdann nothwendig, zu untersuchen, ob alle bekannte Fälle sich unter diese Erklärungen bringen lassen und ob alle die die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen einen Theil dieser Theorie ausmachen müssen, was Mitscherlich als wahrscheinlich betrachtet.

Zusammensetzung der Aetherarten.

Die Auflösung des zweiten Problems, das ich im Anfange dieser Abhandlung aufgestellt habe, ist nicht weiter als die des ersten vorgerückt. Die Analyse der zusammengesetzten Aetherarten und einer grossen Anzahl von Körpern, die man in diese Classe organischer Substanzen zu versetzen gesucht hat, bewog mehrere Chemiker, besonders französische, den Kohlenwasserstoff als eine dem Ammoniak analoge Basis und den Aether und Alkohol als Hydrate dieser Basis zu betrachten. Andere, und unter ihnen die Deutschen, sahen in dem Aether das Oxyd eines Radicals C_8H_{10} und haben die Aetherarten unter die Salze mit Sauerstoffbasis gereiht.

Da diese beiden innig mit den Ansichten von den Ammoniaksalzen verbundenen Theorien auf diese letzteren viel Licht

werfen müssen, so ist es ausserordentlich wichtig, zu untersuchen, welche von beiden die richtige sei.

Indem ich mich von Neuem dem Studium der Aetherbildung widmete, überzeugte ich mich, dass die Wissenschaft nicht reich genug an Thatsachen ist, um eine Theorie mit Sicherheit aufstellen zu können, und dass man dem unzureichenden Zustande unserer Kenntnisse die Ungewissheit zuschreiben müsse, die noch in den eingeführten Ansichten herrscht.

Um directer zum vorgesteckten Zwecke zu gelangen, musste ich zuerst die Bestandtheile untersuchen, welche bei der Aetherbildung einigermaassen eine Rolle zu spielen scheinen, um die Wirkung eines jeden besonders zu bestimmen und den Antheil anzugeben, den er bei den aufzustellenden Erklärungen hat. Nach meiner Meinung kann man dieselben auf 4 zurückführen:

1) Ein Körper, der sich in Aether und mehrere andere Körper zersetzen kann. Es ist blos der Alkohol versucht worden. Indessen wäre es möglich, dass man Aether auch mit anderen Substanzen erhielte.

2) Ein wirksamer oder ätherbildender Körper. Man wird untersuchen müssen, ob sich der wirksame Körper mit Alkohol und seinen Bestandtheilen verbinde oder nicht und ob die Bildung von Weinsäure immer der des Aethers vorausgehe. Es ist ferner die Frage, ob die Weinsäuren entstehen können, ohne dass die Aetherbildung die Folge ihrer Bildung ist, ob der wirksame Körper durchaus eine Säure sein muss und ob er im wasserfreien oder wasserhaltigen Zustande auf dieselbe Weise wirkt; denn in diesem letzteren Falle bildet er, nach Graham, nicht dieselbe Substanz, sondern ein Salz mit Wasser zur Basis, und muss alsdann besondere Eigenschaften besitzen.

Es fragt sich, ob die Salze oder analogen Substanzen, welche wenig Verwandtschaft zum Alkohol haben, Aether geben können. Wenn der wirksame Körper sich während der Aetherbildung zersetzt, so müssen die Producte der Reaction mit Sorgfalt untersucht werden, um die, welche nur zufällig sind, von denen zu unterscheiden, welche die Folge der Aetherbildung sind.

3) Die Temperatur. Es muss untersucht werden, ob in allen Fällen, wo sich Aether bildet, die Temperatur veränderlich ist

oder nicht und innerhalb welcher Grenzen der Wärmegrad eingeschlossen ist, bei dem die Erscheinung beginnt.

4) Die Zeit, während welcher die Temperatur von einem Puncte zu einem anderen übergeht. Man ist bei den Versuchen, wobei man dieses Agens anwendet, nicht aufmerksam genug auf die verschiedenen Wirkungen, die es äussert, je nachdem es rasch oder langsam wirkte, obgleich die Wissenschaft Thatsachen enthält, welche die Nothwendigkeit beweisen, auf dieses Agens alle Rücksicht zu nehmen. So sehr als möglich muss die Wirkung jedes Elementes besonders untersucht werden, um die Rolle zu kennen, die es bei der Erscheinung spielt. Nur dann wird man Gewissheit davon erlangen, ob es möglich ist, alle Fälle der Aetherbildung auf eine einzige Thatsache zurückzuführen.

Die nicht sehr zahlreichen und unvollständigen Versuche, welche in Bezug auf die durch die Wärme auf Alkohol und Aether geäusserte Wirkung bekannt sind, liessen mich glauben, dass es vor Allem wichtig sei, zu untersuchen, ob bei den Erscheinungen, mit denen wir uns jetzt beschäftigen, diese Kraft nicht die katalytische Kraft selbst sei. Mitscherlich's Arbeiten über diesen Gegenstand sind nicht detaillirt genug, und die von Magnus scheinen nicht sehr bündig zu sein, wegen der Art zu experimentiren, deren er sich bedient hat.

Man ist berechtigt zu glauben, dass die schönen Versuche Pelouze's über die Brenzsäuren sich auch auf flüchtige Substanzen, vornehmlich auf diejenigen anwenden lassen, die, wie der Aether und Alkohol, als Hydrate sich betrachten lassen. Liebig zeigte nachher in seinen Arbeiten über das Aldehyd, dass man mit der Untersuchung der bei denjenigen Substanzen angewandten Wärme noch nicht fertig sei, welche sich leicht in Gas verwandeln lassen. Diese Betrachtungen bestimmten mich, meine Untersuchungen mit dem Studium der Wirkungen zu beginnen, welche die Wärme auf Alkoholdampf äussert, indem ich allmählig die Temperatur der Apparate und die des Alkohols abänderte. Unglücklicher Weise zersprangen mir die meisten meiner Glasröhren, als die Veränderungen der Temperatur etwas plötzlich waren, und ich war genöthigt, diese Operationen bis zu dem Augenblicke zu verschieben, wo ich den Ap-

parat erhalten werde, dessen Einrichtung ich dem mir vorgesetzten Zwecke gemäss bestellt habe.

Ich habe die Absicht, die Erscheinungen zu untersuchen, welche die flüchtigen Körper, bei verschiedenen Temperaturen, unter dem Einflusse verschiedener Substanzen erleiden.

Bis zum Beginne dieser Arbeit habe ich mich mit der Untersuchung eines andern ätherbildenden Elementes beschäftigt. Da mit Ausnahme der Schwefelsäure die andern Substanzen, welche geeignet sind, den Alkohol in Aether umzuwandeln, nicht sehr untersucht worden sind, so müssen sie der Gegenstand neuer Arbeiten werden. Ich wollte anfangs ihre Anzahl vermehren, indem ich den ätherbildenden Körper aus einer neuen Reihe nahm, die mir wahrscheinlich noch andre darbieten wird. Ich wählte die Chlorüre, und das erste, mit dem ich arbeitete, war das Zinkchlorür. Die Beweggründe, welche meine Wahl entschieden haben, sind zuerst die Arbeit Graham's über die Verbindungen der Chlorüre mit Alkohol. In dieser Abhandlung giebt dieser Chemiker an, dass das Zinkchlorür die letzte Spur von Alkohol erst bei der Temperatur der Rothglühhitze verliere, ohne darüber eine Untersuchung anzustellen, was in diesem Falle aus dem Alkohol wird.

Ein zweiter Beweggrund ist eine Arbeit des Barons de Bormes*), welche die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht auf sich gezogen zu haben scheint.

„Dieser Gelehrte nimmt 12 Pfund Salzgeist, in den er nach und nach so viel Zinkblumen bringt, als derselbe davon auflösen kann, und lässt dieses Gemenge 24 Stunden lang digeriren. Er filtrirt nachher diese Auflösung, giesst sie in eine gläserne Retorte, von der zwei Drittel leer bleiben, und entfernt das ganze Phlegma durch eine gelinde oder beträchtliche Wärme. Wenn die Flüssigkeit dick geworden ist und eine dunkle, aber durchsichtige Goldfarbe angenommen hat, unterbricht er das Feuer. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten und erhält das Aussehen eines Fettes. Alsdann setzt er nach und nach 6 Pfund guten Weingeist zu und lässt das Ganze acht Tage lang digeriren. Die ganze Flüssigkeit löst sich auf,

*) *Mémoires des Savans étrangers t. VI. p. 603*, oder *Elémens de Chimie de l'Académie de Dijon. t. III. p. 329.*

mit Ausnahme eines Pulvers, das, wie er vermuthet, sein Dasein einer Portion Hornsilber oder Hornblei verdankt. Er filtrirt dieses Gemenge, bringt es in einer Retorte in das Sandbad, passt einen grossen Ballon an und fängt bei einem sehr gelinden Feuer zu destilliren an, indem er die Temperatur allmählig bis zum Sieden steigert. Anfangs steigt ungefähr die Hälfte des Weingeistes auf, nachher zeigen die Streifen, die sich im Halse der Retorte bilden, an, dass er mit dem Ballon wechseln muss, um den Salzäther aufzufangen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis auf dem Boden der Retorte nur eine trockne Masse zurückbleibt. Hierauf wird ein stärkeres Feuer gemacht, um das süsse Oel zu erhalten, welches, schönem Citronenöl ähnlich, über dem Aether steht, u. s. w."

„Der Salzäther, welchen man alsdann erhält, ist wohlriechender und durchdringender als der Schwefeläther. Das süsse Oel gleicht sowohl an Geruch als an Feinheit allen ätherischen Oelen u. s. w."

Dieser Versuch des Barons de Bormes, ganz der Beobachtung gemäss, schien mir Fehler zu enthalten, die er verbessern sollte. Er hatte kein Product dieser Operation untersucht, und die Eigenschaften, die er seinem Salzäther beilegt, sind durchaus nicht diejenigen, die wir von ihm kennen. Endlich schien es mir wichtig, die Wirkungen der chlorwasserstoffsauren Salze wieder vorzunehmen und vollständiger zu untersuchen, um die nicht sehr zahlreichen und unvollständigen Untersuchungen Thénard's über diesen Gegenstand auf gleiche Höhe mit unsern Kenntnissen zu bringen, und die von seinen Vorgängern enthalten Resultate, die mit den seinigen nicht sehr übereinstimmten, auf eine bestimmte Weise festzustellen.

Zweiter Theil.

Von der Wirkung des Zinkchlorürs auf Alkohol.

Bereitung des Zinkchlorürs.

Granulirtes Zink wird mit käuflicher concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das Resultat der Operation ist eine sehr concentrirte Auflösung von Zinkchlorür. Vermittelst Ab-

dampfens bis zur Trockne erhält man eine Masse, womit man den Alkohol von 36° nach Cartier sättigt. Man arbeitet alsdann mit 5 oder 6 Litr. Auflösung. Die Menge des erhaltenen süssen Oeles ist sehr gering und übersteigt nicht 2 oder 3 Quentchen. Ich glaube, dass es, um zu sehr bestimmten Resultaten zu gelangen, besser ist, mit mehreren kleinen Massen von 7 bis 8 Litr. als mit einer grössern Menge zu arbeiten, vornehmlich wenn man beachtet, dass jede dieser Operationen, die man nicht gern unterbricht, länger als 30 Stunden dauert.

Ich hätte wohl gewünscht, gleich von Anfang an mit Alkohol und wasserfreiem Zinkchlorür zu arbeiten. Es ist aber unmöglich, sich diesen Körper in ziemlich beträchtlicher Menge zu verschaffen. Das Zinkchlorür hat eine so starke Verwandtschaft zum Wasser, dass es dasselbe nur bei einer sehr hohen Temperatur entweichen lässt, wobei es sich zum Theil zersetzt, um Chlorwasserstoffsäure und Zinkoxyd zu bilden. Seine Flüchtigkeit ist so gering, dass, wenn man es als Hydrat in einer porcellanenen Retorte erhitzt, es sich aufbläht und in den Vorstoss übergeht, wo es fest wird, und dass man nur bei der Temperatur der Rothglühhitze einen sehr geringen Theil der noch viel Wasser enthaltenden getrockneten Masse in wasserfreiem Zustande verflüchtigen kann. Ich werde jedoch mich von Neuem bemühen, um dieses wasserfreie Salz in hinreichender Menge zu erhalten, um mit wasserfreiem Alkohol auf dasselbe zu wirken.

Auflösung des Zinkchlorürs in Alkohol.

Wenn man das Hydrat des Zinkchlorürs mit Alkohol behandelt, so steigt die Temperatur beträchtlich, was eine innige Verbindung anzuzeigen scheint. Die ganze Masse löst sich auf, mit Ausnahme einer Substanz von grauweisser Farbe, die ich nicht untersucht habe, und die wohl, wie der Baron de Bormes glaubte, Bleichlorür sein könnte. Ich werde das später sehen. Die weingeistige Flüssigkeit besitzt eine dunkelbraune Farbe, ist durchsichtig und enthält etwas Eisen, das der Operation nicht schaden, noch einen merklichen Einfluss darauf ausüben kann, wegen seiner geringen Menge. Allmählig setzt sie an den Wänden der Flasche eine weisse körnige Substanz ab, auf die ich zurückkommen werde.

Wirkung der Wärme auf die Auflösung.

Um die Wirkung zu untersuchen, welche die Wärme auf diese Auflösung äusserte, brachte ich in eine gläserne tubulirte Retorte eine Röhre mit Quecksilber. In dieses mitten in der kochenden Masse befindliche Quecksilber tauchte ich ein 100theiliges Thermometer. Das Quecksilber wurde bewegt, wenn die Temperatur daran beobachtet werden sollte, und die Thermometerröhre wurde dabei nur wenig über die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben. Um die Retorte war ein Vorstoss gepasst, welcher den Dampf in einen Ballon mit drei Hälsen leitete, von denen der eine die verdichtete Flüssigkeit in eine mit einem Hahne versehene Flasche führte, und der andre obere den nicht verdichteten Dampf in eine mit Eis abgekühlte Wulff'sche Flasche und von da in eine Wasserwanne leitete.

Es wurde unausgesetzt ein Strom kaltes Wasser auf den Vorstoss und den Ballon gelassen, und die Producte wurden häufig aus der mit einem Hahne versehenen Flasche genommen.

Folgendes sind die Resultate von drei Versuchen. Ich werde sie zuerst umständlich beschreiben, nachher will ich sie in einer Tabelle zusammenfassen, um Folgerungen daraus zu ziehen.

Erster Versuch.

Da die angegebenen Temperaturen die waren, welche die flüssige Masse in dem Augenblicke besass, wo die destillirte Flüssigkeit entfernt wurde, so wurde diese letztere bei einer niedrigern Temperatur erzeugt. Es ist wichtig, diese Thatsache ausser Zweifel zu stellen.

Temperatur von 71° C.; man erhält Alkohol.

— — — 90°; die Flüssigkeit kocht. Alkohol von 0,92° nach dem Alkoholometer von Gay-Lussac.

Temperatur von	95°	Alkohol	0,93°
— — —	104°	—	0,93°
— — —	108°	—	0,92°
— — —	120°	—	0,91°
— — —	130°	—	0,90°.

Der Alkohol ist schon merklich ätherhaltig, obgleich noch sehr wenig. Er hat ausserdem einen widrigen brenzlichen Geruch.

Temperatur von 150° Alkohol mit viel Aether.
— — — 162° desgleichen.
— — — 182° Alkohol, Aether und viel Wasser.
Der Aether ist in Alkohol aufgelöst.

Temperatur von 200°. Das süsse Oel fliesst auf dem Wasser, das es mit sich nimmt. Es ist zu sichtbar, als dass es sich nicht früher gebildet haben sollte. Der Temperaturgrad, bei dem das Oel bemerkt wurde, ist zu hoch. Ich kannte noch nicht hinreichend das Mittel, es zu erkennen, und es ist schwierig, es im Aether aufzufinden, der es sehr leicht auflöst.

220°. Die Masse bläht sich auf, und man muss das Feuer gehörig leiten, damit nicht die Flüssigkeit in den Vorstoss übergehe.

250°. Es geht nur noch Wasser und Chlorwasserstoffsäure über.

Man sammelt das Product, welches süsses Oel enthält, das über dem stark mit Chlorwasserstoffsäure geschwängerten Wasser steht. Zu diesem Zeitpuncte ist dem Zinkchlorür noch bei weitem nicht alles Wasser entzogen. Ich bemerkte in verschiedenen Zeitpuncten der Operationen eine starke Entwickelung von Gas, das ich an seiner Verbrennlichkeit und an seiner Wirkung auf das Chlor für Kohlenwasserstoff erkannte. Ich musste die Ursache dieser Thatsache mit der grössten Sorgfalt untersuchen und mich davon überzeugen, ob sie mit der Operation zusammenhinge. Ich erkannte alsdann bei drei Versuchen, dass diese Entwickelung von zwei Ursachen herrühre, von den mehr oder weniger ungleichen Temperaturveränderungen und von der Zersetzung der Flüssigkeit an den Wänden des Gefässes. Diese Zersetzung fand auch bei den Oeltropfen statt, welche in die geschmolzene Masse fielen und sich zersetzten, indem sie sich verkohlten. Wenn man die erstere Ursache des Irrthumes so sehr als möglich vermeidet, so findet fast keine Entwickelung statt, wie ich mich bei der letzten Operation überzeugt habe. Bei andern Untersuchungen werde ich mich bemühen, meine Producte gegen die zweite Ursache der Veränderung sicher zu stellen, indem ich das Gewölbe der Retorte so erhitze, wie es von Robiquet*) angegeben ist. Es scheint mir jetzt ganz ausgemacht zu sein, dass

*) *Annales de Chimie et de Phys. t. LXIV. p. 385.*

der Kohlenwasserstoff zufällig ist und von der Zersetzung eines Theiles Aether oder vielmehr süssen Oeles abhängt, die von einer raschen Wirkung der Wärme herrührt.

Hierauf wurden die ätherhaltigen Producte destillirt. Es wurde eine Flüssigkeit erhalten, die, über Chlorcalcium getrocknet und durch Kali gereinigt, alle Eigenschaften des Schwefeläthers zeigt. Sie ist nicht sehr löslich in Wasser, über dem sie steht, löslich dagegen in Alkohol; ihr Geruch ist der des gewöhnlichen Aethers. Eben so verhält sie sich hinsichtlich ihres Siedepunctes und ihrer Dichtigkeit, welche beide genau die angegebenen sind. Sie verbrennt gleichfalls mit einer sehr schönen Flamme, die, wenn sie mit einer porcellanenen Untertasse aufgefangen wird, ein wenig Kohle absetzt.

Jetzt bin ich völlig überzeugt, dass sich der Baron de Bormes getäuscht hat und dass er das wirkliche Einfachhydrat des Kohlenwasserstoffes für Salzäther hielt.

Ich will diess nicht von denen sagen, die sich, wie er, mit der Wirkung der salzsauren Salze auf Alkohol beschäftigten. Ich glaube, dass sie in mehreren Fällen Chloräther finden mussten, der, wie es mir scheint, nicht durch überschüssige Säure erzeugt wird, sondern durch die, welche von der Zersetzung der Chlorüre herrührt, wenn dieselbe bei einer nicht sehr hohen Temperatur stattfindet. Ich bin ausserdem überzeugt, dass die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure sehr die Temperatur modificirt, bei der sich Alkohol in Aether umwandelt. Ich war, ich muss es bekennen, bei einem Versuche sehr erstaunt, mit Aether Chlorwasserstoffsäure übergehen zu sehen, ohne dass ich jemals weder in dem Gase noch in der ätherhaltigen Flüssigkeit eine merkliche Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure erkennen konnte, obwohl sie sich hätte darin auflösen müssen, selbst wenn sie in kleiner Menge vorhanden gewesen wäre. Es ist möglich, und ich äussere diess als eine blosse Vermuthung, dass die Temperatur, bei der das Zinkchlorür das Wasser zersetzt, schon zu hoch ist, als dass die Chlorwasserstoffsäure auf den Alkohol wirken könnte. Bei einer Bereitung von Salzäther, auf welche ich damals wenig Wichtigkeit legte, arbeitete ich mit ungefähr zwei Litr. sehr reiner Säure und Alkohol, erhielt eine sehr grosse Menge Salzäther und sah beim Abdampfen bis zur Trokne niemals die

Temperatur über 100° steigen. Obgleich dieser Versuch die eben angegebene Meinung unterstützt, so will ich mich doch für jetzt nicht dabei verweilen, weil sie nicht genau genug ist und sie allein nicht hinreicht, um zu überzeugen.

Bei den Arbeiten, welche ich unternehmen will, um mir süsses Oel in einer zu seiner Untersuchung hinreichenden Menge zu verschaffen, will ich alle Mühe auf die Untersuchung des Salzäthers und später auf das Studium der Ursachen von der Bildung des zusammengesetzten Aethers verwenden, von Neuem die Temperatur untersuchen, bei der sich der Alkohol in Aether unter dem Einflusse der Chlorwasserstoffsäure umwandelt, so wie auch ein ätherisches Oel, welches das Wasser trübt, durch das bei dieser Operation die Gase gehen müssen, und von welchem ich bisher nur einige Tropfen sammeln konnte.

Zweiter Versuch.

Bei diesem zweiten Versuche war die weingeistige Auflösung mehr als bei dem ersten verdünnt, so dass ihr Siedepunct sehr niedrig war.

Temperatur			Alkohol.	Cartier.
—	—	100°	—	38½.
—	—	100—105°	—	38¼.
—	—	110°	—	38.
—	—	120°	—	37½.

Da die Flüssigkeit an Volumen sehr abgenommen hatte, so wurde die Operation unterbrochen, um eine neue Menge sehr concentrirter Flüssigkeit zuzusetzen. Diese Auflösung kam bei ungefähr 130° in's Sieden und gab sogleich Aether. Es folgt hier die Tabelle der Operationen:

Temperatur			
—	—	130°	ätherhaltiger Alkohol
—	—	135°	desgleichen
—	—	144°	noch ätherhaltiger
—	—	150°	desgleichen
—	—	152°	Aether, Wasser und sehr wenig Alkohol.
—	—	160°.	Es werden schon Oeltropfen bemerkt, die am Lichte wie sehr kleine glänzende Puncte auf condensirten flüssigen Tropfen erscheinen. Die Flüssigkeit wurde entfernt und versucht. Es wurden Aether, viel Wasser und

wenig Alkohol erhalten. In einer graduirten Röhre wurde die Hälfte von dem Volumen des Aethers erhalten, d. h. wenn ein Volumen Aether mit einem Volumen Wasser geschüttelt wurde, so stand ein der Hälfte des versuchten Volumens gleiches Volumen Aether darüber.

170°. Wasser und darüberstehender Aether. Es wurde $\frac{1}{4}$ vom Aether in der graduirten Röhre erhalten. Die Masse fängt an sich aufzublähen, es entwickelt sich viel Gas, welches von den Veränderungen in der Temperatur herrührt. Das unvollkommene Gemenge der beiden Auflösungen hat einen grossen Einfluss auf diese Erscheinung. Die Temperatur war in der flüssigen Masse schlecht vertheilt.

178°. Tropfen condensirter Flüssigkeit fallen auf die Ränder der Flüssigkeit, verkohlen sich und erzeugen eine heftige Gasentwickelung, die mit ihrer Veränderung innig verbunden ist. Die Masse schäumt sehr, das Feuer wird entfernt, die Temperatur sinkt auf 175° herab und die herausgebrachte Flüssigkeit giebt die Hälfte ihres Volumens Aether.

185°. Aether und Wasser, $\frac{1}{4}$ Aether.

190°. Das Oel erscheint in grösserer Menge, die Temperatur schreitet zu rasch vorwärts, ich bin genöthigt, das Feuer zu vermindern, damit die Flüssigkeit nicht aus der Retorte heraustrete. Alle diese Veränderungen der Wärme werden durch eine Gasentwickelung bezeichnet.

200°. Es wird eine Flasche weggenommen, welche Wasser und eine Schicht etwas ätherhaltiges Oel enthielt, und die Operation unterbrochen.

Den folgenden Tag wurde die getrocknete Masse erhitzt; im Augenblicke, wo sie zu schmelzen begann, bemerkte man eine starke Gasentwickelung.

220°. Die Flüssigkeit wurde entfernt und Wasser erhalten, über dem eine Schicht Oel stand.

222°. Die Masse blähte sich bei zu starker Erhitzung auf und ging in den Vorstoss über.

Ich habe mich bei dieser Operation lange verweilt. Vielleicht bin ich sehr in die Details eingegangen, aber der mich beschäftigende Gegenstand ist so schwierig, dass man kein Mittel vernachlässigen darf, um zur Wahrheit zu gelangen.

Diese Operationen, zu verschiedenen Zeitpuncten wieder

vorgenommen, und daher, was mir nachtheilig schien, unterbrochen, zeigten mir hinlänglich an, dass die Entwickelung von Kohlenwasserstoffgas von einer schlechten Leitung und Anordnung der Wärme herrühre.

Ausserdem bemerkte ich, dass, als ich die Producte fractionirte, das Oel, welches sich in einer Flasche befand, fast farblos war und einen weit angenehmeren Geruch besass, als das in den andern, woraus ich schloss, dass das bei diesen Operationen erhaltene ölartige Product nicht einfach sei, sondern aus mehreren Bestandtheilen bestehe, von denen der eine von der Zersetzung des Alkohols durch das Zinkchlorür herrühre, und der andre eine brenzliche, theerartige Zusammensetzung sei, die durch die Zersetzung des ersteren, in dem sie löslich war, entsteht, und dass es nothwendig sei, seine Bildung so sehr als möglich zu vermeiden.

Bei dieser Operation erkannte ich auch, wie zuvor, dass der Aether wasserhaltiger Aether war.

Das in den Vorstoss übergegangene Zinkchlorür wurde von Neuem partieweise der Wirkung der Hitze unterworfen. Ich löste es zu diesem Zwecke in Wasser auf und erhielt ein Product, das ich noch nicht untersucht habe und das auf der Flüssigkeit schwamm. Letztere, der Destillation unterworfen, gab nur mit Chlorwasserstoffsäure geschwängertes Wasser, das einen brenzlichen Geruch hatte, aber keine Spur weder von Aether noch Alkohol, die damals in der Flüssigkeit bei der Temperatur, wo mit der Operation aufgehört wurde, nicht mehr vorhanden war.

Der reichliche sehr weisse Rückstand schien mir ein Zinkoxychlorür zu sein, das ein krystallinisches Aussehen hat.

Ich behalte mir vor, diese verschiedenen Producte zu untersuchen, die Wirkung zu verschiedenen Zeitpuncten der Operation zu beobachten, um mich zu überzeugen, in welchem Zustande sich der Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen befindet, denen die Auflösung ausgesetzt wird. Ich will alle diese für die Theorie wichtigen Arbeiten bis auf den Zeitpunct verschieben, wo ich die Untersuchung des süssen Oeles ganz vollendet habe.

Als ich den Gang, den ich zu befolgen, und die Vorsichtsmaassregeln, die ich zu nehmen hatte, um zu ganz bestimmten

Resultaten zu gelangen, besser kannte, fing ich wieder einen Versuch an, welcher länger als dreissig Stunden dauerte, und bei dem ich das Feuer mit der grössten Sorgfalt leitete. Nachdem ich die Producte untersucht hatte, erhielt ich folgende Resultate:

100°. Es werden Streifen in dem Vorstoss bemerkt.

120°. Die Flüssigkeit ist in vollem Sieden.

130°. Etwas ätherhaltiger Alkohol D. = 0,87 +
Spuren von Chlorwasserstoffsäure.

135°. Noch mehr Aether enthaltender Alkohol D. = 0,86 —
Noch mehr Chlorwasserstoffsäure.

140°. Der Aether im Zunehmen,
Alkohol. D. = 0,86 —
Chlorwasserstoffsäure im Zunehmen.

143°. Desgleichen. D. = 0,86 —

150°. Desgleichen, reichlicher Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd. D. = 0,86 +

150°. Die Flasche enthielt viel in Alkohol aufgelösten Aether D. = 0,85 +

155°. Aether im Zunehmen D. = 0,85 +

Die Temperatur fiel einen Augenblick und kam von Neuem auf

150°. Zwei gleiche Schichten von Aether und Wasser, und die Flüssigkeit enthält immer Chlorwasserstoffsäure.

155°. Man bemerkt schon glänzende Puncte auf der Flüssigkeit, was das Erscheinen des Oeles anzeigt. Zwei Schichten von Aether und Wasser. Die Flüssigkeit ist gelblich, was einen brenzlichen Stoff anzeigt. Diess stimmt genau mit dem, was ich vorher gesagt habe, und mit der weiter oben beobachteten Veränderung der Temperatur überein.

165°. Wasser und Aether noch gelb gefärbt.

175°. Zwei farblose Schichten. Die gefärbte Schicht ist stark mit süssem Oel geschwängert, dessen Geruch sie vollkommen besitzt.

186°. Zwei Schichten. Die ätherhaltige Schicht bildet den vierten Theil der Gesammtmasse der Flüssigkeit.

190° Wasser- und Oelschicht etwas ätherhaltig und gelblich. Das Oel besitzt eine schöne Olivenölfarbe.

200°. Die über dem Wasser stehende Schicht ist, wie die vorige, etwas gelblich.

Das süsse Oel erschien nur in geringer Menge, die Masse war nicht aufgestiegen. Ich liess das Feuer ausgehen. Den folgenden Tag wurde eine Flasche weggenomen, welche ein stark angesäuertes Wasser und eine kleine Schicht Oel enthielt, welches klebriger zu sein schien als das vorige.

Während dieser ganzen Operation wurde keine Gasentwickelung beobachtet, ausser bei Temperaturen, deren Veränderungen wir angegeben haben, und die erhaltene Menge war sehr gering. Ein Theil kam von der Zersetzung einiger Tropfen Flüssigkeit, welche in die Masse fielen, her.

Die zwei vorher angeführten Versuche scheinen zu beweisen, dass das Wasserstoffgas zufällig ist und dass man seine Bildung durch angemessene Vorsichtsmaassregeln leicht verhindern kann. Um die Verdichtung der Flüssigkeit in dem Gewölbe der Retorte zu verhindern, will ich das von Robiquet angegebene Verfahren anwenden, welches darin besteht, dass man dieselbe mit einem mit Kohlen angefüllten Gitterwerke von Eisendrath umgiebt. Um endlich allzurasche Temperaturveränderungen zu vermeiden, möchte es nöthig sein, im Oelbad zu arbeiten. Man könnte dann durch die äusseren Temperaturen die inneren leiten, die trotz meiner Sorgfalt ein wenig zu schwach sein müssen.

Obgleich die grosse Menge Substanz, mit der ich zu arbeiten genöthigt war, mir bis jetzt nicht gestattete, dieses Mittel anzuwenden, so werde ich mir doch alle Mühe geben, um bei einem neuen Versuche dazu zu gelangen, so wie wenn ich die Natur des Oeles, welches man bei diesen Operationen erhält, gehörig untersucht haben werde, welcher Arbeit ich mich jetzt unterziehe.

Die vorher angeführten Thatsachen, welche in der folgenden Tabelle verzeichnet sind, worin man das Fortschreiten der Producte bei sich einander sehr nähernder Temperatur sehen wird, leiten mich auf folgende Folgerungen:

1) Der Alkohol, mit Zinkchlorür behandelt, wandelt sich bei einer Temperatur unter 130°C. in wasserhaltigen Aether und Wasser um. Die Menge des Aethers ist im Abnehmen,

während die Menge Wasser im Zunehmen ist, bis zu dem Zeitpuncte, wo die Oeltropfen erscheinen.

2) Bei einer Temperatur zwischen 155 und 160° fängt sich süsses Oel zu bilden an und fährt bis fast 220° fort. Diese Bildung ist mit der einer Menge Wasser verbunden, welche an Umfang bei weitem die des Oeles übertrifft, und die letztere vermindert sich, während sich die des Wassers vermehrt.

3) Die Masse des Zinkchlorürs bleibt als Hydrat und mit Zinkoxyd vermengt zurück.

4) Fast während der ganzen Operation entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, deren Menge unaufhörlich im Zunehmen ist.

Bemerkung.

Ich glaube nicht, dass man von jetzt an aus den vorher angeführten Versuchen den verschiedenen Aethertheorien günstige Folgerungen ziehen kann. Indessen geht aus dieser Arbeit eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den Temperaturen hervor, die ich für den Zeitpunct gefunden habe, wo die Aetherbildung beginnt, und denen, die Liebig angegeben hat. Das ist der einzige Punct, den ich in's Licht setzen werde.

Tabelle der drei Versuche.

1. Versuch.				2. Versuch.		3. Versuch.	
Temperaturen d. 100theiligen Thermometers.	Producte.	Aräometer von Cartier.	100theiliges Alkoholometer.	Producte.	Aräometer T = 100.		Dichtigkeit T = 10°.
50°				Alkohol.			
71°	Alkohol.						
90°	—	38	0,92				
95°	—	37	0,93				
100°	—			—	38½		
104°	—	37	0,93	—	38½		
108°	—		0,92				
110°				—	38	Man bem. i. d. Vorst. Streifen.	
130°	—		0,91	—	37½	Die Flüssigkeit kocht.	
130°	Aetherhaltiger Alkohol.		0,90	Aetherhaltiger Alkohol.		Aetherhaltiger Alkohol.	0,86 + *)
135°				—		Alkohol noch ätherhaltiger.	0,86 —
140°						—	0,86 — —
143°						—	0,86 — — —
144°				Alkohol noch ätherhaltiger.		—	0,87 +
150°	Alkohol mit viel Aether.			—			0,85 +
152°				Aether,		—	0,85 + +
155°				Wasser,			
160°				Alkohol.			
162°	—			Oel, ½ Aether, Alkohol, Wass.		Wasser, ¹Aeth. und süsses Oel.	
165°							
170°				Wasser u.		—	
175°				¾ Aether.			
178°				Wasser u.		Viel Wasser, Aether u. Oel.	
182°	Wasser, Aether.			½ Aether.			
185°				Wasser,		Die Menge des Oeles nimmt zu.	
190°				⅓ Aether.			
200°	Aether u. Oel.			Wasser, Aether, Oel.		Wasser und süsses Oel.	
215°				Wasser u. Oel.		Wasser u. weniger süsses Oel.	
220°				—			
250°	Wasser u. Säure.					—	

*) Das Zeichen + bedeutet, dass die Dichtigkeit zu hoch angenommen wurde.

Zusammensetzung und Eigenschaften des durch die Wirkung des Zinkchlorürs auf Alkohol erhaltenen süssen Oeles.

Dieses Oel ist ein Gemenge von 2 ganz verschiedenen Substanzen, von denen die eine sehr flüchtig, die andere es nicht ist. Man kann sie selbst abgesondert erhalten, wenn man die weingeistige Auflösung des Zinkchlorürs destillirt und die Producte gehörig fractionirt. Das flüchtige Oel geht zuerst über und zeigt seine Anwesenheit schon ungefähr gegen 160° an.

Um dieselben rein zu erhalten, wusch ich das süsse Oel mit einer grossen Menge Wasser und brachte es mit Chlorcalcium zusammen. Nach einer gewissen Zeit goss ich es ab und digerirte es mit gebranntem Kalke, um Spuren von Säure, die darin enthalten sein könnten, zu absorbiren. Nach dem Abnehmen unterwarf ich es der Destillation im Wasserbade, wobei ich Sorge trug, die Temperatur nach und nach steigen zu lassen und sie während der ganzen Zeit, dass die Flüssigkeit verdampfte, in demselben Zustande zu erhalten. Die ersten gesammelten Portionen sind sehr rein. Die Producte müssen auch fractionirt werden, denn man erhält sehr schnell ein Gemenge beider Oele. Wenn man durch die Destillation bei 100° im Wasser kein Product erhält, so bedient man sich eines Oelbades, und die letzten Resultate, die man nahe bei dem Siedepuncte des Oeles erhält, geben uns Gewissheit, dass das Product ein unveränderliches ist.

Flüchtiges Oel. Es ist farblos, sein ziemlich angenehmer Geruch erinnert einigermaassen an den des Münzöles. Auf die Hand gebracht, verflüchtigt es sich gänzlich. Auf Papier gegossen, verschwindet es, ohne eine Spur zu lassen. Diess ist ein Mittel, seine Reinheit zu erkennen. Seinen Siedepunct, der unter 100° ist, habe ich noch nicht genau bestimmt. Diese Flüssigkeit ist nicht so dicht als das Wasser und ohne Wirkung auf concentrirte Schwefelsäure. Vermittelst dieser Säure kann man seine Reinheit leicht bestimmen, denn sie färbt sich, sobald man dem flüchtigen Oele Spuren der nicht flüchtigen Flüssigkeit zusetzt. Es gefriert bei 25° nicht.

Als ich dasselbe der Analyse unterwarf, erhielt ich folgende Resultate:

Substanz.	Wasser.	Kohlensäure.	Kohlenstoff.	Wasserst.
0,333 Gr.	0,473	1,017	84,5	15,7
0,362 -	0,372	0,802	84,7	15,7
		Mittel	84,6	15,7.

Dichtigkeit seines Dampfes.

Gewichtsüberschuss	0,401 Gr.
Temperatur der Luft	18° C.
— des Dampfes	208°.
Inhalt des Ballons	278,5 Cubikcent.
Luftdruck	0,765 M.
Zurückgebliebene Luft	32 Cubikcent.
Dichtigkeit	4,20.

Zweite Operation.

Gewichtsüberschuss	0,395 Gr.
Temperatur der Luft	18° C.
— des Dampfes	180°.
Inhalt des Ballons	261 Cubikcent.
Luftdruck	0,763 M.
Zurückgebliebene Luft	38 Cubikcent.
Dichtigkeit	3,73

Mittlere Dichtigkeit = 3,965.

Nicht flüchtiges Oel. Diese Flüssigkeit ist etwas gelb gefärbt und ohne merklichen Geruch; sie macht auf dem Papiere Flecke wie die fetten Oele und verflüchtigt sich, ohne sich zu verändern, wenn man sie mit gehöriger Behutsamkeit destillirt. Ihr Siedepunct, den ich nicht genau bestimmt habe, scheint nicht merklich von dem des Rübsamenöles abzuweichen.

Das nicht flüchtige Oel ist im Wasser unlöslich und nicht so dicht wie die letztere Flüssigkeit.

Mit Schwefelsäure zusammengebracht, färbt es dieselbe schwarz, ohne jedoch eine grosse Veränderung zu erleiden, denn es tritt sogleich auf die Oberfläche der schwarz gefärbten Säure mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit dem nicht flüchtiges Oel enthaltenden flüchtigen Oele zusammen, so nimmt sie, je nach der Menge der letzteren Flüssigkeit, mehr oder weniger dunkle Farben an und geht von der rothen in die braune Farbe über.

Dies ist ein vortreffliches Mittel zur Analyse. Beim Verbrennen dieses Körpers mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
0,327	1,025	0,372	86,7	12,6
0,347	1,105	0,402	88,1	12,8
0,283	0,895	0,318	87,81	12,51
		Mittel	87,53	12,63.

Ich habe noch nicht die Dichtigkeit des Dampfes dieses letzteren Körpers bestimmt, und ich halte es für nöthig, die beiden oben erwähnten Producte neuen Reactionen zu unterwerfen, ehe ich ihre Zusammensetzung nach Atomen feststelle. Indessen scheinen die vorigen Analysen mit folgenden Formeln übereinzustimmen:

Flüchtiges Oel $C_8 H_9$

Nicht flüchtiges Oel $C_8 H_7$.

Es scheint daher, dass die Basis des Aethers bei einer gewissen Temperatur sich in 2 ergänzende Producte umwandelt. Diese Thatsache, welche sehr merkwürdig und ganz den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes gemäss sein würde, muss durch neue Versuche bestätigt werden, und in einer nächsten Abhandlung will ich noch mehrere Details über die Eigenschaften dieser Substanzen und die Ursachen ihrer Erzeugung angeben.

Anmerkung von Dumas. — Von der Academie mit der Prüfung vorstehender Abhandlung beauftragt, habe ich selbst 2 darin angeführte Analysen ausgeführt und die andern wurden in meinem Laboratorium von Masson angestellt.

Die Arbeit von Marchand *), welche die älteren Untersuchungen von Hennel und Sérullas bestätigt, steht mit Masson's Analysen im Widerspruche.

Eine vollständigere Untersuchung des aus verschiedenen Körpern bereiteten süssen Weinöles wird daher unerlässlich.

*) S. d. Journ. B. 14. S. 1.

LV.

Untersuchungen über die Constitution der Zuckersäure.

Von

HESS.

(Bullet. scient. de l'Académie de Pétersb. T. V, p. 294.)

Ich habe die Ehre gehabt, der Academie eine Abhandlung über die Zusammensetzung der Zuckersäure vorzulegen. Ich glaubte darin bewiesen zu haben, dass die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes durch die Formel $\dot{K}, C_8 H_8 O_7 + \dot{H}, C_8 H_8 O_7$ ausgedrückt sei *).

Meine Versuche wurden unmittelbar nach ihrer Bekanntmachung durch Hrn. Thaulow in dem Laboratorium des Hrn. Liebig wiederholt. Er fand für das Kalisalz dasselbe Resultat wie ich und analysirte ausserdem noch das Zink- und Ammoniaksalz. Diese beiden letzteren waren von Hrn. Guérin-Varry bereitet worden, und da das Resultat der Analysen dieselben Zahlen giebt, welche ich gefunden hatte, so folgt, dass Hr. Guérin-Varry dieselbe Substanz als ich untersucht und dass er sich nur in den numerischen Resultaten geirrt hatte.

Indessen beschloss Hr. Thaulow seine Arbeit damit nicht. Eine neue Art, die organischen Säuren zu betrachten, war erschienen; er wandte sie auf die Salze der Zuckersäure an und fand, dass diese Säure besonders geeignet sei, die neue Theorie zu befestigen **).

Nach dieser Theorie erfordert die Zuckersäure 5 At. Basis zu ihrer Sättigung. In der wasserhaltigen Säure sind 5 At. Wasser, in den Salzen können diese entweder ganz oder theilweise durch Basen ersetzt werden, so dass sie 5 Reihen von Salzen nach folgendem Typus bilden:

Zuckersäure	$C_{12} H_{10} O_{11} + 5Aq$	
Salz	$C_{12} H_{10} O_{11} + 4Aq + \dot{R}$	(Metalloxyd)
—	$C_{12} H_{10} O_{11} + 3Aq + 2\dot{R}$	
—	$C_{12} H_{10} O_{11} + 2Aq + 3\dot{R}$	
—	$C_{12} H_{10} O_{11} + 1Aq + 4\dot{R}$	
—	$C_{12} H_{10} O_{11} + 5\dot{R}$.	

Diese Substitution der Elemente des Wassers durch eine

*) Journ. Bd. 15. S. 464.

**) Journ. Bd. 15. S. 466.

äquivalente Anzahl von Atomen irgend eines Metalloxydes ist ein wesentlicher Punct der neuen Theorie. Diese Substitution existirt nun nach der alten Ansicht allein für das Hydratwasser; ausserdem konnte sich eine Säure wohl mit einer grösseren Menge von Oxyd verbinden und basische Salze bilden, ohne mehr Wasser auszutreiben, d. h. dass, wenn einmal das Hydratwasser ersetzt ist, das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff dasselbe bleibt, mit welcher Menge Metalloxyd sich die Säure auch verbinden mag.

Es giebt also kein Mittel, beide Theorien mit einander zu vereinigen, da sie beide verschiedene Thatsachen voraussetzen. Von diesem Gesichtspuncte aus will ich auch zuerst die Arbeit des Hrn. Thaulow beleuchten. In der Reihe der Formeln, welche seine Ansicht ausdrücken, setzen die 3 ersten vollkommen dieselben Thatsachen für beide Theorien voraus; es sind nur 2 verschiedene Auslegungen, denn:

Neue Formel.		Alte Formel.
$C_{12}H_{10}O_{11} + 5\dot{H}$	=	$2(C_6H_8O_7 + \dot{H})$.
$C_{12}H_{10}O_{11} + 4\dot{H} + \dot{R}$	=	$\dot{R}, C_6H_8O_7 + \dot{H}, C_6H_8O_7$.
$C_{12}H_{10}O_{11} + 3\dot{H} + 2\dot{R}$	=	$2(\dot{R}, C_6H_8O_7)$.

Man muss also unter den 3 übrigen Formeln die Beweise für die neue Ansicht aufsuchen. Die eine von ihnen ist indessen nur vorausgesetzt: $C_{12}H_{10}O_{11} + Aq + 4\dot{R}$. Hr. Thaulow führt kein Salz von dieser Zusammensetzung an; sie beweist also nichts.

Was die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 2Aq + 3\dot{R}$ betrifft, so glaubt Hr. Thaulow, sie in dem von Hrn. Erdmann analysirten Salze aufzufinden. Es genügt indessen, die berechneten und die gefundenen Zahlen mit einander zu vergleichen, um zu beweisen, dass diese Behauptung jeder Begründung entbehre.

	Ber.	Erhalten.
Kohlenstoff	15,67	13,69
Wasserstoff	1,34	1,24
Sauerstoff	18,52	21,95
Bleioxyd	64,47	63,47.

Es bleibt also aus dieser ganzen Reihe nur noch das fünfatomige Salz, welches zu Gunsten der neuen Theorie spricht. Es ist ganz klar, dass es dieses Salz war, welches zum Ausgangspuncte für Hrn. Thaulow gedient hat. Wir wollen vor allen Dingen den Grad des Zutrauens prüfen, auf welchen dieses Resultat Anspruch machen kann.

Am Schlusse seiner Denkschrift sagt uns der Verfasser: um die Zuckersäure ganz vollständig zu charakterisiren, bleibe ihm nur noch übrig, die Reactionen derselben anzugeben, und er sagt uns unter andern: Wird salpetersaures Silberoxyd zu einer Auflösung des sauren Kalisalzes hinzugesetzt, so findet man nach einiger Zeit das Silber reducirt, eine Reaction, die augenblicklich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit erhitzt. — Diess ist gerade der entscheidendste Beweis für die Unreinheit des Salzes! —

Das saure zuckersaure Kali schlägt das Silber aus seiner Auflösung nicht nieder, selbst nach ziemlich anhaltendem Kochen. Ich habe mich davon durch eine Probe mit dem Reste des Salzes überzeugt, welches zu meinen Analysen gedient hatte. — Hrn. Thaulow's Salz war also unrein. Diess ist auch sehr natürlich, da er unter allen bekannten Bereitungsmethoden gerade die vorzieht, welche am mangelhaftesten ist.

Die Methode, deren ich mich bedient hatte und die darin bestand, dass ich das rohe zuckersaure Kali durch wiederholte Krystallisation reinigte, ist äusserst expeditiv, da das Salz in heissem Wasser viel leichter auflöslich ist als in kaltem. Die Arbeit geht sehr schnell von statten und 3 Tage reichten hin, um aus dem Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf 6 Pfund Zucker ein völlig reines Salz zu erhalten.

Die rohe Flüssigkeit enthält ausser Oxalsäure und Ameisensäure eine braune Substanz, welche dem Salze hartnäckiger als jede andere Verunreinigung anhängt, so dass, wenn das Salz erst weiss ist, es auch vollkommen rein ist.

Da Hr. Thaulow in seiner Denkschrift uns sagt, dass er mehrere Methoden für die Bereitung der Zuckersäure versucht habe, so will ich annehmen, dass er nur für die Untersuchung der Reactionen sich eines unreinen Salzes bedient haben mag und dass das Bleisalz mit einem reinen Kalisalze dargestellt worden war. Es bleibt dann immer noch übrig, die Genauigkeit der Analysen selbst zu untersuchen. Nach der neuen Theorie bleibt die Anzahl der Atome von Sauerstoff und Kohlenstoff constant und die der Wasserstoffatome allein variirt, je nach der grösseren oder geringeren Menge, welche durch ein Metall ersetzt wird. Da ausserdem diese Theorie die Existenz der basischen Salze nicht ausschliesst, so leuchtet ein, dass nament-

lich der Wasserstoff mit aller möglichen Genauigkeit bestimmt werden musste. Vergleichen wir diese Zahlen:

Salz.	Ber. Wasserstoff.	Gef.	Ueberschuss.	Werth v. H.
$\dot{K} + 2(C_6 H_8 O_7) + \dot{H}$	3,6	3,78	0,18	0,20
$\dot{Z}n\, C_6 H_8 O_7$	2,92	3,06	0,14	0,18
$\dot{N}H_3 + 2(C_6 H_8 O_7 + \dot{H}$	5,68	5,82	0,14	0,21.

Der constante Ueberschuss von 0,14 muss endweder von der Ausführung oder der Methode der Analyse abhängen. In beiden Fällen muss sich derselbe Ueberschuss bei der Analyse des Bleisalzes wieder vorfinden; dennoch berechnet Hr. Thaulow seine Formel genau nach den Ergebnissen der Analyse. Aber der ganze Wasserstoffgehalt des Bleisalzes beträgt nur 0,7%, wovon 0,14 genau $\frac{1}{5}$ ist. Die Zahl 0,7 entspricht 10 At. Wasserstoff; wir sehen daher, dass es noch durchaus nicht bewiesen ist, dass dieses Salz wirklich 10 At. Wasserstoff enthält; enthält es mehr oder weniger, so fallen in beiden Fällen alle diese Folgerungen von selbst fort.

Ich kochte zuckersaures Kali mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd, wobei ich das schmelzende Salz, welches sich niederschlug, entfernte. Die rückbleibende Flüssigkeit wurde bis zur Breiconsistenz eingedampft, in Wasser aufgenommen und gut ausgewaschen.

1,12 des Salzes gaben 0,807 Bleioxyd = 72,05%.

1,046 des Salzes gaben 0,424 Kohlensäure, 0,107 Wasser.

Diess giebt, den Kohlenstoff immer zu 12 At. angenommen:

Kohlenstoff	11,20
Wasserstoff	1,13
Sauerstoff	15,62
Bleioxyd	72,05
	100,00.

Aber $C_6 : H_8 = 11,2 : 1,21$

1,13 ist erhalten worden.

0,08 Unterschied.

Da dieser Versuch den des Hrn. Thaulow nicht bestätigt, so kochte ich dieses Salz von Neuem mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd.

3,634 des Salzes gaben 2,786 Bleioxyd = 76,66%.

Das Salz, welches Hr. Thaulow angewendet hatte, enthielt 76,99% Bleioxyd. Da aber der Verfasser weder die Menge des anzuwendenden essigsauren Bleioxydes, noch die Tempera-

tur, noch die Zeit angiebt, welche zur Bereitung des Salzes erforderlich ist, so wird es wenigstens sehr schwer, ein ganz constantes Product zu erhalten. Eine neu bereitete Menge gab:

2,763 Salz = 2,214 Bleioxyd = 80,13% Bleioxyd.

4,586 des Salzes gaben:

1,516 Kohlensäure
0,254 Wasser.

Kohlenstoff (C_{12})	9,140
Wasserstoff	0,615
Sauerstoff	10,115
Bleioxyd	80,130
	100,000.

Aber $C_{12} : H_{10} = 9,14 : 0,621$.

Man kann sich also über das Verschwinden einer gewissen Quantität Wasserstoff nicht täuschen. — Gehört aber das so gebildete Salz noch der Zuckersäure an? Diess musste noch bewiesen werden, und um diess zu beweisen, musste die Säure wieder frei gemacht werden und dann alle ihre früheren Eigenschaften besitzen.

Ich zersetzte das Bleisalz des Hrn. Thaulow durch Schwefelwasserstoff; der Ueberschuss des Gases ward durch Kochen vertrieben; die so erhaltene Säure wurde mit der zur Bildung eines sauren Salzes erforderlichen Menge Kali gemischt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit wurde nun ein gummiähnliches Salz erhalten. Dieses wurde wieder aufgelöst und durch essigsaures Blei niedergeschlagen. 2,732 Salz, bei 100° getrocknet, gaben 2,433 Bleioxyd = 89,00%.

I. 6,931 des Salzes gaben:

$\ddot{C}$	= 1,154	= C	= 41,98
$\dot{H}$	= 0,305	= H	= 4,45
		O	= 53,57
			100,00.

II. 3,326 des Salzes, 0,361 Säure enthaltend, gaben:

$\ddot{C}$	= 0,565	C	= 42,91
$\dot{H}$	= 0,147	H	= 4,48
		O	= 52,61
			100,00.

C_{12}	41,37	und C_{12}	43,32
H_{16}	4,50	H_{16}	4,71
O_{12}	54,13	O_{11}	51,97
	100,00		100,00.

Diese Zahlen stellen nicht mehr die Zusammensetzung der Zuckersäure dar. Aber da ich voraussetzte, dass das Kochen der Flüssigkeit dazu beitrage, die Säure wieder zu erzeugen, so zersetzte ich eine neue Portion des Thaulow'schen Salzes, welches 79,53% Bleioxyd enthielt und bei der Analyse von 5,092 Substanz

Kohlensäure	1,572	44,613
Wasser	0,255	2,907
Sauerstoff		52,480
		100,000 gab.

Es ist etwas weniger Wasserstoff gefunden, als die Formel verlangt. Die freigemachte Säure wurde mit Zinkoxyd gekocht. Durch Abdampfen erhielt ich Krystalle und eine Flüssigkeit, welche nicht krystallisirte.

0,818 der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 0,236 = 28,85% Zinkoxyd.

2,413 Salz gaben 2,240 Kohlensäure, 0,686 Wasser.

Kohlenstoff	25,66	C_8	26,79
Wasserstoff	3,15	H_8	2,92
Sauerstoff	42,34	O_7	40,99
Zinkoxyd	28,85	Zn	29,30
	100,00		100,00.

Ich vermuthe, dass das Salz nicht vollkommen getrocknet war. Es blieb noch eine unkrystallisirbare Flüssigkeit zurück; diese wurde mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen und lieferte ein Salz, dessen Analyse 72,13% Bleioxyd ergab.

1,31 des Salzes gaben:

0,596 Kohlensäure	=	11,16% C
0,124 Wasser	=	1,05% H
Sauerstoff	=	15,66%
Bleioxyd	=	72,13%
		100,00.

Bei dieser Analyse verhielt sich aber der Kohlenstoff zum Wasserstoff wie C_{12} : 86,4. Aber 87,3 sind erst gleich H_{14}. Dann sind 11,16 : 15,66 = C_{12} : 1287 (O). Diess sind noch nicht völlig 13 At. Sauerstoff.

Aus diesen Analysen ergiebt sich:

1) Dass die Säure des Thaulow'schen Salzes, durch

Schwefelwasserstoff ausgeschieden, nicht mehr die Zusammensetzung der Zuckersäure besitzt.

2) Dass man nur sehr schwierig ein Salz von der Zusammensetzung, welche der Verfasser angiebt, erhält.

Ich ziehe hieraus den Schluss, dass Hr. Thaulow sehr verschiedene Salze erhalten und *nur die Resultate mitgetheilt haben wird, welche sich an seine Ansicht über diese Sache anschliessen*, nach dem von gewissen Gelehrten befolgten Grundsatze, nach dem man Alles vermeiden muss, was Zweifel über eine ausgesprochene Ansicht verbreiten könnte, und nach welchem es dem Verfasser allein zukommt, seine Versuche zu beurtheilen und die Folgerungen zu verantworten, welche er daraus zieht.

Um nun auf die eigentliche Frage, die über die Zusammensetzung der Zuckersäure, zurückzukommen, will ich einige Worte des Hrn. Graham anführen. Dieser tiefe und klare Denker sagt *): *Indeed the great question respecting the constitution of an oxygen-salt, is the pivot upon which the whole body of chemical theory turns at this moment.*

Es treten uns hier 3 Fragen entgegen hinsichtlich des gegenwärtigen Zustandes unserer Kenntnisse:

1) Kann die Zuckersäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden?

2) Ist die Säure eine polybasische?

3) Wie soll man das darin vorhandene austauschbare Wasser betrachten?

Was die Frage über die Wasserstoffsäure betrifft, so ist klar, dass, wenn die Zuckersäure wäre: $C_{12}H_{10}O_{16} + 5H_2$, das Bleisalz sein würde: $C_{12}H_{10}O_{16} + 5Pb$.

Wenn man in diesem Falle dieses Salz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte, so müsste man Schwefelblei und die ursprüngliche Säure erhalten, oder man würde $C_{12}H_{10}O_{16}$, einen Niederschlag von Schwefelblei und eine Wasserstoffgasentwickelung bekommen. Die Annahme einer Wasserstoffsäure lässt nur diese beiden Alternativen zu; der Versuch beweist, dass man weder die ursprüngliche Säure noch die Verbindung

*) *Elements of Chemistry by Th. Graham. Lond. 1839. p. 170.*

$C_{12}H_{10}O_{16}$ erhält, sondern eine Verbindung, welche weniger Sauerstoff und Wasserstoff enthält als die ursprüngliche Säure.

Die zweite Frage ist, ob die Säure einbasisch oder mehrbasisch (*monobasique pu polybasique*) sei. Ist sie einbasisch, so repräsentiren wir sie durch $C_6H_8O_7 + \dot{H}$; ist sie mehrbasisch, so sind wir gezwungen, die Atomenzahl zu verdoppeln und sie durch $C_{12}H_{20}O_{16}$ auszudrücken. Die bis jetzt untersuchten Salze entscheiden diese Frage nicht, denn man kann eben so gut $\dot{Z}nC_6H_8O_7$ als $\dot{Z}n_2C_{12}H_{16}O_{14}$ schreiben. Das saure Kalisalz ist ein wahres Doppelsalz, $\dot{K}C_6H_8O_7 + \dot{H}C_6H_8O_7$. Das Wasser kann durch Kupferoxyd ersetzt werden, und das so erhaltene Salz krystallisirt leicht. Wenn wir ein Salz kennen würden, welches aus $\dot{K}C_6H_8O_7 + \dot{N}aC_6H_8O_7$ bestände, so wäre die Frage entschieden, und das Atom müsste verdoppelt werden *). Dieses Salz ist indessen noch nicht dargestellt. Wenn wir endlich annehmen wollten, das Bleisalz $C_{12}H_{10}O_{11} + \dot{P}b_5$ besässe eine constante Zusammensetzung, so würde die Frage entschieden sein. Aber diese Zusammensetzung ist nicht constant; die Zersetzung bleibt nicht auf dieser Grenze stehen, und sie musste bei einer ungeraden Zahl stehen bleiben, damit es nothwendig wird, das Atom der Zuckersäure zu verdoppeln.

Die letzte Frage endlich ist die, zu wissen: welche Rolle spielt das austauschbare Wasser in der Zuckersäure? Wenn man annimmt, die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{11} + \dot{P}b_5$ existire wirklich, drückt dann die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + \dot{H}_5$ in der That die wahre Zusammensetzung der Säure aus? Ich antworte hierauf mit *Nein*. In meiner ersten Abhandlung über die Zusammensetzung der Zuckersäure habe ich gezeigt, dass, wenn man das saure zuckersaure Kali mit Bleioxyd kocht, dieses dann eine Säure, $C_6H_8O_7$, enthält. Da dieser Versuch von Hrn. Thaulow gänzlich übersehen ist, so habe ich ihn wiederholt, indem ich einen grossen Ueberschuss von Bleioxyd angewendet habe. Die Flüssigkeit wurde stark alkalisch, und das Bleioxyd enthielt, nachdem es sehr gut gewaschen worden war, genau die Säure $C_6H_8O_7$. Das Bleioxyd konnte also nur 2 At. Wasser ver-

*) Man sehe, was Th. Graham bei Gelegenheit der Constitution der Salze sagt. Phil. Mag. Sept. 1838. p. 219.

treten, und wenn es, wie in der Thaulow'schen Verbindung, noch 3 At. Wasser austreibt, so kann diess nur durch den gleichzeitigen Einfluss der Essigsäure geschehen. Die Formel der Säure ist aber dann nicht mehr

$$C_{12}H_{10}O_{11} + 5\dot{H},$$ sondern

$$C_{12}H_{10}O_{11}, H_6O_3 + 2\dot{H}.$$

Durch den gegenwärtigen Fall werden wir darauf hingeführt, dass das Wasser sich darin mit verschiedener Kraft gebunden findet. Der Ausdruck *basisches Wasser*, neuerdings von Hrn. Liebig angewendet, genügt nicht mehr. Vergeblich würde man der Nothwendigkeit ausweichen wollen, zwischen den verschiedenen Graden der Innigkeit, mit der eine Substanz sich verbinden kann, unterscheiden zu müssen; und namentlich für das Wasser wird diese Unterscheidung unerlässlich.

Ich bemerke also, dass das Wasser sich findet:

1) Im Zustande des Krystallisationswassers,

2) als salinisches oder Hydratwasser,

3) als basisches Wasser; dann kann es schon durch die Einwirkung einer Basis allein ausgetrieben werden;

4) als Constitutionswasser, welches wesentlich zur Zusammensetzung der Säure gehört; es kann dann nur durch kräftigere Einwirkung, doppelte Wahlverwandschaft, erhöhte Temperatur ausgetrieben werden.

Die Analyse giebt, wie man oben gesehen hat, für die Zuckersäure dieselbe Zusammensetzung wie für die Schleimsäure: $C_6H_8O_7$. Diese Identität der Zusammensetzung würde nur scheinbar sein, wenn wir das Atom der Zuckersäure verdoppeln. Andererseits hat Hr. Liebig geglaubt, das Atom der Schleimsäure verdoppeln zu müssen. Der stärkste Grund, welchen er dafür anführt, ist die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure $C_{10}H_6O_5$; denn was die Doppelsalze betrifft, so gestehe ich, keine davon zu kennen. Ich habe mich mit einigen Versuchen über die Schleimsäure beschäftigt, in der Absicht, sie mit der Zuckersäure zu vergleichen und dabei folgende Verschiedenheiten gefunden:

Die Zuckersäure bildet sehr leicht krystallisirbare Doppelsalze; von der Schleimsäure habe ich keine erhalten.

Mit Kali bildet die Schleimsäure nur ein neutrales Salz: $\dot{K}C_6H_8O_7$. Eine Auflösung dieses Salzes, durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, liefert ein gelbes Salz $\dot{Ag}C_6H_8O_7$. Fällt man die freie Schleimsäure, so erhält man dasselbe Salz, obgleich von etwas hellerer Farbe. Durch Fällung eines neutralen Salzes oder der freien Schleimsäure mittelst eines Bleisalzes erhält man constant $\dot{Pb}C_6H_8O_7 + \dot{H}$.

Endlich unterwarf ich diese Säure derselben Behandlung wie die Zuckersäure, indem sie lange Zeit mit einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd gekocht wurde. Das gut getrocknete Salz gab von 1,06 Salz 0,5446 $\dot{Pb}$ = 51,37%

Aber $\dot{Pb}\bar{M} + \dot{H}$ giebt 51,35%.

Es ist also eine Eigenthümlichkeit dieses Bleisalzes, dieses Atom Wasser mit so viel Kraft zurückzuhalten.

Ich füge noch hinzu, dass die Zuckersäure sich bei der trocknen Destillation anders als die Schleimsäure verhält.

LVI.

Ueber Salicin und Phloridzin.

Von

J. LIEBIG.

Nachdem die im vorigen Hefte mitgetheilten Verhandlungen über Salicin und Phloridzin bereits abgedruckt waren, kamen der Red. die im Maihefte der *Ann. d. Pharm.* mitgetheilten Bemerkungen von Liebig über denselben Gegenstand zu. Wir theilen den wesentlichsten Inhalt als Nachtrag zu den im vorigen Hefte enthaltenen Untersuchungen mit.

Hr. Prof. Liebig glaubt, dass das Atomgewicht des Salicins eben so hoch sein muss als das des Amygdalins, und dass zum Ausdrucke seiner Zusammensetzung nach den vorhandenen übereinstimmenden Analysen die Formel $C_{42}H_{38}O_{22}$ gewählt werden muss. Sie giebt in 100 Th.:

C 55,69
6,26
38,05.

Sie erklärt mit Leichtigkeit die Zersetzungsproducte, welche das Salicin mit Säuren und Chlor liefert.

Wenn das Salicin, in wässerigen Säuren gelöst, zum Sieden erhitzt wird, so zerlegt es sich in Zucker und Saliretin. Nehmen wir nun an, dass sich von den Elementen von 1 At. Salicin die Elemente von 1 At. Traubenzucker trennen, so haben wir:

$$\begin{array}{r} C_{42}H_{58}O_{28} \\ \text{minus } C_{12}H_{28}O_{14} \\ \hline C_{30}H_{30}O_{8}. \end{array}$$

Diese Formel muss die Zusammensetzung des Saliretins ausdrücken. Sie giebt in der That, auf 100 Theile berechnet, dieselben Zahlen, welche in der Analyse des Saliretins erhalten worden sind.

			Ber.		Piria's Analyse
30 At.	Kohlenstoff	2293,05	— 69,90	—	68,69
30 -	Wasserstoff	187,19	— 5,70	—	5,91
8 -	Sauerstoff	800,00	— 24,40	—	25,40
		3280,24	— 100,00	—	100,00.

Allein Hr. Piria hat sehr bemerkliche Differenzen in anderen Analysen erhalten, Differenzen, die sich aber leicht erklären lassen; es ist nämlich offenbar, dass sie nicht von einem Fehler in der Analyse, sondern von einem verschiedenen Zustande des Saliretins herrühren, denn der Unterschied ist zu gross; er beruht darauf, dass das eine Saliretin mehr Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wo sie Wasser bilden, enthält, als das andere. Das eine Saliretin, welches Hr. Piria der Analyse unterwarf, ist ein Hydrat, das andere ist wasserfreies Saliretin, dessen Zusammensetzung folgende ist:

			Ber.		Piria's Analyse.
30 At.	Kohlenstoff	2293,05	— 72,38	—	72,95
28 -	Wasserstoff	174,71	— 5,51	—	5,75
7 -	Sauerstoff	700,00	— 22,11	—	21,30
		3167,76	— 100,00	—	100,00.

Was die Zusammensetzung des *Chlorsaliretins* betrifft, so ist es klar, dass es aus dem Salicin entsteht, indem darin 8 und 14 At. Wasserstoff ersetzt werden durch ihre Aequivalente an Chlor. Die Formel der einen Chlorverbindung ist:

			Ber.		Piria's Analyse, Mittel.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	— 42,93	—	42,69
50 -	Wasserstoff	311,987	— 4,16	—	4,29
8 -	Chlor	1770,600	— 23,59	—	22,97
22 -	Sauerstoff	2200,000	— 29,32	—	30,05
		7503,614	100,00		100,00.

Das *andere Chlorsaliretin* ist zusammengesetzt aus:

			Ber.		Piria's Analyse, Mittel.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	— 38,59	—	38,16
36 -	Wasserstoff	224,631	— 2,67	—	2,74
14 -	Chlor	3098,550	— 37,11	—	37,14
18 -	Sauerstoff	1800,000	— 21,63	—	27,96
		8344,208	100,00		100,00.

Wenn man annimmt, dass bei der Bildung der Bleiverbindung des Salicins sich 6 At. Wasser getrennt haben, die durch 6 At. Bleioxyd ersetzt wurden, so würde man für seine theoretische Zusammensetzung folgende Zahlen erhalten:

			In 100 Th.		Piria's Analyse.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	— 23,90	—	22,18
46 -	Wasserstoff	287,028	— 2,14	—	2,14
16 -	Sauerstoff	1600,000	— 11,87	—	22,57
6 -	Bleioxyd	8367,000	— 62,09	—	63,11
		13475,055	— 100,00	—	100,00.

In der Voraussetzung, dass sich, wie Piria vermuthet, nur 4 At. Wasser abscheiden, während 6 At. Bleioxyd an seine Stelle treten, würde man erhalten:

			Ber.	
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	—	23,51
50 -	Wasserstoff	311,987	—	2,27
18 -	Sauerstoff	1800,000	—	13,14
6 -	Bleioxyd	8367,000	—	61,08
		13700,014	—	100,00.

Die letztere nimmt Piria als die wahrscheinlichere an, allein der constant grössere Gehalt an Bleioxyd spricht, wenn man nicht voraussetzen will, dass dem Bleiniederschlage basisch-essigsaures Bleioxyd beigemischt war, welches den Bleioxydgehalt vergrössert und den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vermindert, für die grössere Wahrscheinlichkeit der ersteren. Der Sauerstoff des Bleioxydes verhält sich zu dem des Salicins der ersten Formel nach wie 1 : 2,66. Piria fand dieses Verhältniss wie 1 : 2,73. Nach der theoretischen Zusammensetzung sollten nach Piria's Formel nur 61,2 p.C. Bleioxyd erhalten werden, während dieser Gehalt in 3 Analysen über 63 und in einer nicht unter 62,06 p.C. betrug.

Die Untersuchung desselben Körpers von Erdmann und Marchand gab diesen Chemikern so abweichende Resultate, dass sie keine Formel darauf zu berechnen vermochten; jeden-

falls muss man aus allem diesen zusammengenommen schliessen, dass die Analysen dieser Bleiverbindung keinen sichern Anhaltspunct für die Festsetzung der Zusammensetzung des wasserfreien Salicins abgeben können.

Erdmann u. Marchand erhielten nämlich von 100 Th. der Bleiverbindung ebenfalls 63,3 bis 63,5% Bleioxyd, allein die Verbrennung derselben Materie mit chromsaurem Bleioxyd lieferte nur 20% Kohlenstoff anstatt 23%, die sie hätten erhalten sollen.

Obwohl, schliesst Hr. Prof. Liebig, wie aus dem Folgenden hervorgeht, Hr. Piria meine Ansicht über die Bleiverbindung nicht theilt, weil nach derselben seine Analyse einen zu grossen Verlust an Kohlenstoff voraussetzt, so bleibt nach der seinigen der Ueberschuss von 2 p.C. in dem Gehalte an Bleioxyd bei weitem unerklärlicher.

In Bezug auf Vorstehendes äussert Hr. Piria in einem Briefe an J. Liebig sich folgendermaassen:

Die Formel $C_{42} H_{58} O_{22}$, welche Sie für das krystallisirte Salicin annehmen, erklärt auf eine genügende Weise seine Umwandlung in Saliretin und in Zucker unter Einfluss von Säuren; es verschwindet hierdurch die Bruchzahl in den Aequivalenten des Chlors in der Verbindung, für welche ich die Formel $C_{21} H_{17} Cl_7 O_9$ angenommen hatte, und welche dann $C_{32} H_{26} Cl_{14} O_{18}$ wird; ausserdem kann die Uebereinstimmung mit den bis jetzt angeführten Analysen des Salicins nicht vollkommener sein. Ich war mehrmals geneigt, die Formel, durch welche ich das Aeq. des Salicins ausdrückte, zu erhöhen, aber zu dem Zeitpuncte, wo ich sie annahm, waren Ihre ausgezeichneten Untersuchungen über die Constitution der organischen Säuren noch nicht bekannt, und die Verbindung einer organischen Basis mit 6 Aeq. Basis wurde als eine paradoxe Sache betrachtet.

Ihre Ansicht über die Zersetzungsweise des Salicins ist sehr einleuchtend und ich bin in der That überzeugt, bald wasserfreies, bald wasserhaltiges Saliretin oder auch Gemenge von beiden analysirt zu haben; neue Versuche sind zur Aufklärung dieses Gegenstandes unerlässlich. Eine genaue und mehrmals wiederholte Bestimmung der aus einem bekannten Gewichte Salicin entstehenden Quantität Saliretin wird wahrscheinlich zur

Kenntniss der Formel und des Atomgewichtes des Saliretins führen.

Ich nehme mir die Freiheit, Ihnen einige Betrachtungen hinsichtlich der Formel des wasserfreien Salicins und der Bleiverbindung vorzulegen. Die von Ihnen angenommene Formel $C_{42}H_{46}O_{16}$ giebt 63 p.C. Kohlenstoff, was bestimmt zu viel ist, denn bei allen meinen Verbrennungen erhielt ich niemals über 60 p.C. Die Beständigkeit dieses Resultates lässt mich es als wenig wahrscheinlich betrachten, dass diese Differenz einer Absorption von Kohlensäure zugeschrieben werden muss, und diess um so mehr, als ich keine Vorsicht versäumt habe, um diese Fehlerquelle zu beseitigen.

Ich begreife vollkommen, dass man im Allgemeinen nicht sehr zu der Annahme geneigt ist, dass ein Oxyd in einer grösseren Anzahl von Atomen in eine Verbindung eingehen kann als die des Wassers, welche es ersetzt; Beispiele dieser Art fehlen indessen nicht gänzlich und finden sich selbst ziemlich oft in Bleisalzen. Als Stütze hierfür will ich nur die Zusammensetzung des basischen benzoësauren Bleioxydes, $C_{14}H_{10}O_3 + 3PbO$, und des sechsfach-basischen essigsauren Bleioxydes, $C_4H_6O_3 + 6PbO$, anführen. Diess als Möglichkeit angenommen, wird die Formel des Salicins von grosser Einfachheit.

In dem vorliegenden Falle scheint es mir beinahe gewiss, dass die Anzahl der sich in dem Salicin verbindenden Atome des Bleioxydes grösser ist als die der Wasseratome, welche das krystallisirte Salicin enthält. Geht man von der Quantität des Kohlenstoffes aus, die in der wasserfreien Materie = 60,2 p.C. und in der wasserhaltigen 55,4 p.C. beträgt, so findet man, dass 100 Th. wasserfreies Salicin, die 33,9 Sauerstoff enthalten, sich mit 8,5 Wasser verbinden, = 7,5 Sauerstoff und mit 62 Bleioxyd = 11,7 Sauerstoff. Hiernach verhält sich der Sauerstoff des wasserfreien Salicins zu dem des Bleioxydes und des Wassers wie 33,9 : 11,7 : 7,5, d. h. genau = 9 : 3 : 2 oder auch das Doppelte. Von diesen Betrachtungen ausgehend, stimmt die nach der Formel $C_{42}H_{50}O_{18}$ berechnete Zusammensetzung, so gut als man es verlangen kann, mit den Analysen des wasserfreien Salicins. Man hat:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff	60,3	—	60,2
Wasserstoff	5,8	—	5,8.

Das krystallisirte Salicin ist also $C_{42}H_{50}O_{18} + 4Aq$ und die Bleiverbindung $C_{42}H_{50}O_{18} + 6PbO$. Zu erwähnen ist dann noch, dass man in dieser neuen Formel der Chlorverbindung $C_{42}H_{36}Cl_{14}O_{18}$ den Typen des wasserfreien Salicins in der Formel $C_{42}H_{50}O_{18}$ wiederfindet.

Die Existenz des von Hrn. Ettling entdeckten Salicylimids scheint mir ein neuer Beweis zu sein von der Aehnlichkeit, welche zwischen der Salicylreihe und der Benzoylreihe besteht. Die Zusammensetzung des Salicylimids steht zu dem Salicylwasserstoffe genau in derselben Beziehung wie das Hydrobenzamid von Laurent zu dem Bittermandelöle. Sie unterscheidet sich von dem Hydrobenzamid durch einen Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff, gerade wie der Salicylwasserstoff von dem Benzoylwasserstoff. Verdreifacht man andererseits die Formel des Chlorosamids und des Bromosamids, so findet man darin den Typen des Salicylimids des Hrn. Ettling:

$$C_{42}H_{36}O_6N_4 = \text{Salicylimid.}$$

$$C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{30}\\Cl_6\end{matrix}\right\}O_6N_4 = \text{Chlorosamid.}$$

$$C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{30}\\Br_6\end{matrix}\right\}O_6N_4 = \text{Bromosamid.}$$

Man weiss nicht, welche Vorstellung man sich über die Natur dieser aussergewöhnlichen Verbindungen bilden soll. Eine ganz kürzlich von mir aufgefundene Thatsache scheint mir eine Stütze zu sein für die Analogie zwischen dem Salicyl und Benzoyl. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam über ganz trockenen Salicylwasserstoff, so bildet sich eine neue, neutrale, in Wasser unlösliche Materie, in grossen, sehr schönen Prismen krystallisirbar. Die Analyse dieses Körpers gab mir dieselbe Zusammensetzung wie für den Salicylwasserstoff. Ich konnte die Analyse nicht wiederholen, da die geringe Menge der Materie kaum hinreichte, die Abwesenheit von Schwefel darin darzuthun. Wenn dieser Körper, wie Alles vermuthen lässt, mit dem Salicylwasserstoff isomerisch ist, so ist er in der Salicylreihe das, was das Benzoin in der Benzoylreihe.

In Bezug auf die Verhältnisse des Phloridzins giebt Hr. Prof. Liebig eine Entwickelung, welche wir im Folgenden mit seinen eignen Worten mittheilen.

Die Aehnlichkeit in den äusseren Eigenschaften so wie das dem Salicin so ähnliche Verhalten gegen Säuren hatte schon Mulder veranlasst, Beziehungen zwischen dem Phloridzin und Salicin aufzusuchen; seine Analysen sind gewissermaassen der theoretische Ausdruck für seine Ansicht, allein sie unterstützen sie nur unter anderen Voraussetzungen. Mulder hat in seinen Analysen zwischen beiden den Unterschied gefunden, dass das krystallisirte Phloridzin die Elemente von 1 At. Wasser mehr enthält als das krystallisirte Salicin, und dass beide in der Bleiverbindung einerlei Zusammensetzung haben, indem nämlich das Salicin 2 At., das Phloridzin 3 At Wasser verliert.

Ich habe, wie Mulder, diese beiden Materien ebenfalls zu einer Familie gehörend betrachtet und beide deshalb in dem Handbuche von Geiger nebeneinander gestellt abgehandelt. Die neuen Untersuchungen von Stas gaben mir Veranlassung, das gemeinschaftliche Band zwischen beiden aufzusuchen, und die Beziehung, in der sie gegen einander stehen, ausser allen Zweifel zu stellen.

Das Phloridzin ist nämlich Salicin plus 2 At. Sauerstoff, seine wahre Formel demgemäss $C_{42} H_{58} O_{24}$; man erhält darnach folgende Zahlen für seine procentische Zusammensetzung:

		Ber.	Mittel von Stas's Analyse.	Mittel von Mulder's Analyse.
C_{42}	3221,027	— 53,83	— 54,02	— 53,77
H_{58}	365,905	— 6,05	— 6,12	— 6,09
O_{24}	2400,000	— 40,12	— 39,86	— 40,14
	5986,932	— 100,00	— 100,00	— 100,00.

Diese Formel ist nicht allein, wie man leicht bemerkt, der nächste Ausdruck für die von so verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate, sondern sie ist auch der Schlüssel zu allen von Stas beobachteten Zersetzungen und Transformationsproducten.

Das Phloridzin verliert, bei 106° getrocknet, nach Stas 7,6 bis 7,9 p.C. Wasser, nach Mulder 7,74 p.C.; Erdmann erhielt 7 p.C. Dieser Wasserverlust beträgt 4 At. Das getrocknete Phloridzin ist zusammengesetzt aus:

			Ber.	Stas.	Mulder.	Erdm.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	58,21	58,30	57,42	57,67
30 -	Wasserstoff	311,987	5,63	5,67	5,66	5,89
20 -	Sauerstoff	2000,000	36,16	36,03	36,92	36,44
		5533,014	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die von Stas gegebene Zusammensetzung der Bleioxydverbindung ist positiv unrichtig; sie würde gegen alle bis jetzt bekannten Gesetze sprechen; die von ihm gewählte Formel für das krystallisirte Phloridzin ist $C_{32}H_{42}O_{18}$, die des wasserfreien in der Bleiverbindung $C_{32}H_{30}O_{12}$, die Bleiverbindung selbst enthält nach ihm 4 At. Bleioxyd. Hiernach also würden in dem krystallisirten Phloridzin 6 At. Wasser vertreten durch 4 At. Bleioxyd, was ohne Beispiel ist, oder in dem trocknen 3 At. Wasser durch 4 At. Bleioxyd, was nothwendig einer Bestätigung bedarf. Es geht aus seinen eignen Beobachtungen hervor, dass die Menge der Basis in der Bleioxydverbindung mit der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wurde, wechselt, und zwar von 55—60 p.C. Dass er diejenige Zusammensetzung als die richtige annahm, welche der Formel, die er für das Phloridzin gewählt hatte, am nächsten kam, ist ganz natürlich; allein sie erklärt die Bildung, sie erklärt die Zusammensetzung nicht.

Wenn das krystallisirte Phloridzin bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 5 At. Wasser verliert, die durch 5 At. Bleioxyd ersetzt werden, so sollte die neue Verbindung 56 p.C. Bleioxyd und 26 p.C. Kohlenstoff enthalten; bei einem Ersatz von 4 At. durch 6 At. Bleioxyd lieferte sie 60 p.C. Bleioxyd und 23 p.C. Kohlenstoff; wären 6 At. Wasser durch ihr Aequivalent Bleioxyd vertreten, so enthielte die Verbindung 61 p.C. Oxyd. Nach den Analysen von Mulder ist die Formel der Bleioxydverbindung $C_{21}H_{24}O_9 + 3PbO$; allein sie ist offenbar mit demselben Fehler wie seine Analyse des getrockneten Phloridzins behaftet, in welcher er 26 At. Wasserstoff auf 21 At. Kohlenstoff berechnet, obwohl er nur 25 At. in der That erhielt. Seine Formel für die Bleiverbindung hiernach corrigirt, erhielt er:

			Ber.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027 —	23,56
46 -	Wasserstoff	287,028 —	2,09
18 -	Sauerstoff	1800,000 —	13,17
6 -	Bleioxyd	8367,000 —	61,18
		13675,055 —	100,00.

Die Verbindung des Phloridzins mit Kalk entsteht, indem sich 3 At. Wasser von dem Phloridzin trennen, welche durch 3 At. Kalk ersetzt werden.

1 At. wasserhaltiges Phloridzin $C_{42}H_{50}O_{20} + 4Aq$

1 - der Kalkverbindung $C_{42}H_{50}O_{20} + \left.\begin{matrix} Aq \\ 3Ca\,O \end{matrix}\right\}$

Die letztere giebt:

		Ber.	Gef.	
1 At. wasserfreies Phloridzin	5533,014			
3 - Kalk	1068,06	— 15,8	— 14,9	15,2
1 - Wasser	112,47			
	6713,53.			

Die Barytverbindung enthält:

		Ber.	Gef.	
2 At. wasserfreies Phloridzin	11066,028			
5 - Baryt	4784,000	30,0	29,8 30,19	30,05
	15850,028.			

Ich bin von der Ueberzeugung durchdrungen, dass weitere Untersuchungen die Richtigkeit der einen oder andern von mir aufgestellten Formeln erweisen werden, und hege keinen Zweifel, dass Stas bei der Umsicht und Genauigkeit, welche er in seiner ganzen Arbeit zu erkennen gegeben hat, die wahre Zusammensetzung nicht entgehen kann. Die plötzliche Veränderung der Farbe beim Erhitzen der Bleioxydverbindung von 140 auf 160° wird über die Ursache der Abweichung seiner Resultate genügenden Aufschluss geben.

Das Phloridzin zerlegt sich beim Erhitzen seiner mit Mineralsäuren versetzten Auflösungen wie das Salicin in Zucker und in einen harzartigen Körper, das Phloretin, welches die Eigenschaften einer Säure besitzt. Wenn diese Zersetzung auf eine ähnliche Weise vor sich geht, wie bei dem Salicin, so muss die Zusammensetzung des Phloretins die nämliche sein wie die des Saliretins, wenn dem letzteren 2 At. Sauerstoff hinzugerechnet werden; zieht man von den Elementen des Phloridzins

$C_{42}H_{58}O_{24}$

die Elemente vom Traubenzucker ab $C_{22}H_{28}O_{14}$

so bleibt $C_{30}H_{30}O_{10}$.

Diese Formel muss, wenn die für das Phloridzin gewählte der Wahrheit entspricht, mit der Analyse des Phloretins übereinstimmen. Diess ist, wie man in dem Folgenden sieht, in der That der Fall; sie ist der genaue Ausdruck des Versuches.

		Ber.	Analysen von Stas.		
30 At.	Kohlenstoff	2293,05	65,89	65,9	65,4	65,70
30 -	Wasserstoff	187,2	5,37	5,4	5,4	5,26
10 -	Sauerstoff	1000,0	28,74	28,7	29,2	29,04
		3480,2	100,00	100,0	100,0	100,00.

In der einfachsten Form ausgedrückt, ist die Zusammensetzung des Phloretins C_3H_3O, welche, 4mal genommen, die Menge bezeichnet, die sich mit 1 Aeq. Ammoniak verbindet, nämlich 13,5 p.C., entsprechend der Quantität, welche in Stas's Versuchen von 100 Th. Phloretin absorbirt wird (14,1 und 13,5). Man könnte hieraus schliessen, dass das Phloretin 1 Aeq. Wasser enthält, das durch Bleioxyd in einem basischen Salze nothwendig ersetzt sein muss. Die Ammoniakverbindung müsste hiernach sein $C_{12}H_{10}O_3 + N_2H_8O$; die basische Bleiverbin- $C_{12}H_{10}O_3 + 2PbO$.

Die letztere Formel giebt folgende Zahlen:

			Ber.		Gef. Stas.
12 At.	Kohlenstoff	917,220	— 22,54	—	20,37
10 -	Wasserstoff	62,397	— 1,54	—	1,69
3 -	Sauerstoff	300,000	— 7,38	—	9,24
2 -	Bleioxyd	2789,000	— 68,54	—	68,70
		4068,617	— 100,00	—	100,00.

Diese Formel stimmt, wie man leicht bemerkt, mit dem gefundenen Gehalte an Bleioxyd in Stas's Analysen genau überein, während sich sein berechnetes Resultat um 2 p.C. zuviel davon entfernt; der Fehler in dem Kohlenstoffgehalte würde in beiden gleichviel betragen. Jedenfalls kann die von ihm angegebene Zusammensetzung nicht als der Ausdruck der Analyse gelten.

Die Formel $C_{30}H_{30}O_{10} + 5PbO$, nach welcher die Verbindung entsteht, indem sich 6 At. Bleioxyd mit 1 At. Phloretin ohne Abscheidung von Wasser verbinden, gäbe 66,6 p.C. Bleioxyd und 21,9 p.C. Kohlenstoff; bei einem Gehalte von 6 At. Bleioxyd würde man 70,6 p.C. Oxyd und 19 p.C. Kohlenstoff erhalten müssen. Wie man leicht bemerkt, bedürfen diese Verbindungen einer neuen und gründlicheren Untersuchung. Das Salz, das man erhält, wenn man eine weingeistige Auflösung des Phloretins mit einer Auflösung von Bleizucker in Alkohol mischt, dürfte vielleicht am ersten Aufschluss über die Constitution der Säure geben.

Die Zusammensetzung der Phloretinsäure kann mit noch

grösserer Wahrscheinlichkeit durch die Formel $C_{30}H_{24}O_{15}N_2$ oder durch $C_{24}H_{18}N_2O_{12}$ ausgedrückt werden, aber als Product einer vielleicht verwickelten Zersetzung hat man zur Wahl der einen oder andern keine sichern Anhaltspuncte.

Das Phloridzeïn entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf das Phloridzin auf eine ähnliche Weise wie das Orceïn aus dem Orcin.

Zu den Elementen von 1 At. Phloridzin $C_{42}H_{58}O_{24}$
treten 2 Aeq. Ammoniak und 8 At. Sauerst. $H_{12}O_8N_4$

$C_{48}H_{70}O_{32}N_4$
es scheiden sich davon ab 6 At. Wasser $H_{12}O_6$

es bleibt Phloridzeïn $C_{42}H_{58}O_{26}N_4$.

Diese Formel giebt:

			Ber.		Analyse v. Stas. Mittel.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	— 49,16	—	48,8
58 -	Wasserstoff	361,906	— 5,58	—	5,6
26 -	Sauerstoff	2600,000	— 39,81	—	40,4
4 -	Stickstoff	354,080	— 5,45	—	5,2
		6537,013	— 100,00	—	100,0.

Die Formel für die Ammoniakverbindung des Phloridzeïns, aus der es durch Säuren niedergeschlagen wird, erhält man, wenn zu der obigen 1 Aeq. Ammoniak hinzugerechnet wird; sie ist:

			Ber.		Stas's Analyse. Mittel.
42 At.	Kohlenstoff	3221,027	— 47,77	—	45,9
64 -	Wasserstoff	399,344	— 5,90	—	6,2
26 -	Sauerstoff	2600,000	— 38,48	—	41,4
6 -	Stickstoff	531,120	— 7,85	—	6,5
		6751,491	— 100,00	—	100,0.

Die grosse Uebereinstimmung der Resultate des Experiments mit der theoretischen Zusammensetzung lässt über die Wahrheit obiger Formeln keinen Zweifel zu; die ungewöhnliche Abweichung in dem Kohlenstoffgehalte der von Stas gewählten Formel zeigt offenbar, dass seine Analysen richtiger als seine Berechnungen sind. Die von ihm angestellte Analyse der Silberoxydverbindung des Phloridzeïns verdient hier um so weniger Berücksichtigung, da es im unausgewaschenen Zustande angewendet wurde.

Wenn in der Bleioxydverbindung, die man durch Fällung

einer Auflösung von phloridzeinsaurem Ammoniak mit Bleioxyd erhält, zwei Atome Wasser in obigem Atomgewicht durch 2 At. Bleioxyd vertreten worden sind, so sollte man von 100 Theilen der Verbindung erhalten 30,6 p.C. Oxyd; Stas erhielt 30,55 und 30,87.

Die Formeln des Salicins und Phloridzins und ihrer Verbindungen sind demnach folgende:

Salicin	$C_{42}\ H_{46}\ O_{16} + 6Aq.$
— in der Bleiverbindung	$C_{42}\ H_{46}\ O_{16}.$
Bleiverbindung	$C_{42}\ H_{46}\ O_{16} + 6PbO.$
Erstes Chlorsaliretin	$C_{42}\ H_{50}\ O_{22}\ Cl_8.$
Zweites Chlorsaliretin	$C_{42}\ H_{36}\ O_{18}\ Cl_{14}.$
Erstes Saliretin	$C_{30}\ H_{30}\ O_8.$
Zweites Saliretin	$C_{30}\ H_{28}\ O_7.$

Phloridzin	$C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6Aq.$
— bei 100° getrocknet	$C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 2Aq.$
— hypoth. wasserfrei	$C_{42}\ H_{46}\ O_{18}.$
Kalkverbindung	$C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + \left.\begin{matrix}3CaO\\3Aq.\end{matrix}\right\}$
Bleioxydverbindung	$C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6PbO.$
Phloridzein	$C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4.$
Ammoniakverbindung	$C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4 + N_2\ H_8\ O.$
Bleioxydverbindung	$C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4 + PbO.$
Phloretin	$C_{30}\ H_{30}\ O_{10}.$

LVII.

Ueber die organische Analyse.

Von

HESS.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Petersburg, den 30. Juni 1839.

— — Sie schreiben mir, dass Sie meine Methode bei der organischen Analyse gebrauchen, sie aber doch *schwerer* finden. Wahrscheinlich arbeiten Sie dann ohne Gasometer mit chlorsaurem Kali. — Der wesentliche Vortheil meiner Me-

thode ist 1) dass der zu verbrennende Stoff mit dem Kupferoxyd nicht gemengt wird. Er wird also durch trockne Destillation zersetzt. Die Producte der Zersetzung sind also in jedem Stadium verschieden. Sie hat den wesentlichen Vortheil, dass, wenn man einmal den Versuch übereilt, man zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein anderes Verhältniss erhält als in dem ursprünglichen Stoffe; und dann stimmen zwei Versuche gar nicht mit einander; man ist also vielmehr auf der Hut. Bei der alten Methode brauchen Sie nur zweimal einen ziemlich gleichen Verlust zu haben, um in dem Stoffe mehr Sauerstoff anzunehmen, als er wirklich enthält. Diess war z. B. der Fall bei V. d. Vliet's Analyse des Wachses. Er hat Verlust gehabt und ihn für Sauerstoff genommen. 2) Der zweite Vortheil ist, dass ich durchaus keiner Schwierigkeit in der Wasserstoffbestimmung begegne, weil das Kupferoxyd im Tiegel geglüht und noch glühend in die Röhre eingeschüttet wird. Die hygroskopische Feuchtigkeit ist daher hier nicht allein nicht zu befürchten, sondern es kann auch sehr leicht nachgewiesen werden, dass das Kupferoxyd keine Feuchtigkeit enthält. Denn da das Kupferoxyd nicht mit der organischen Substanz gemengt ist, so erhitzt man es im Anfange der Analyse der ganzen Länge nach und braucht nur einige Blasen Sauerstoff darüber streichen zu lassen, um an dem Chlorcalciumrohr einen Anflug zu sehen, falls nur eine Spur von Feuchtigkeit da war.

Ich gebrauche also die Luftpumpe gar nicht, und es muss ein Jeder eingestehen, dass es ein Vortheil ist, wenn man diese Tagelöhner-Arbeit erspart.

Zum sicheren Gelingen der Operation ist aber ein Gasometer, wie ich es gezeichnet habe, durchaus nothwendig. Ich habe nämlich gefunden, dass man den Sauerstoffstrom völlig in seiner Gewalt haben muss. Er muss verschiedene Schnelligkeit haben, nicht nur nach dem Stadium der Analyse, sondern auch nach der Natur der Substanz. — Die Abstufungen sind aber so fein, dass man selbst den besten Hahn mit der blossen Hand nicht hinreichend fein stellen kann; ich setze also an den Hahn eine Handhabe von 10 Zollen Länge und mehr, und dann regulirt man den Strom ohne Mühe, und die Arbeit geht buchstäblich von selbst. Eine andre Vorsicht ist die, dass das

Kupferoxyd nicht mehr als höchstens $\frac{1}{3}$ des Durchmessers des Rohrs einnimmt. Je breiter die Wege für die Gase, desto langsamer strömen sie und desto sicherer ist die Verbrennung.

Wird im Anfange nur sehr langsam Sauerstoffgas zugelassen, so treibt er auch nur wenige brennbare Dämpfe vor sich her, und die Arbeit geht sicher. Ueberhaupt muss man bemerken, dass, wenn der Apparat einmal mit Kohlensäure gefüllt ist, gar kein Gas, oder wenigstens fast gar keines, unabsorbirt durch den Kaliapparat streicht.

Endlich fängt wieder Gas an hindurchzugehen; das ist Sauerstoff. Argwöhnen Sie, dass vielleicht etwas unverbrannt entwichen, so brauchen Sie nur in diesem Zeitpuncte eine kleine Flamme dem Ende des Kaliapparates zu nähern. Wenn während der Analyse etwas unvollständig verbrannt entwichen, so befindet es sich jetzt in der letzten Kugel mit Sauerstoff gemengt und verursacht eine kleine Detonation, die Ihnen mit Bestimmtheit sagt, was an der Analyse ist. Diese Probe versagt selbst dann nicht, wenn z. B. bei dem Wachse $\frac{1}{20}$ Kohlenstoff fehlt u. s. w.

LVIII.

Analyse des Anderthalbchlorkohlenstoffes (Sesquichloride of Carbon.)

Von

T. RICHARDSON.

(Philos. Mag. XV. p. 2.)

Diese Substanz wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, indem ein Strom von reinem Chlorgas durch die holländische Flüssigkeit geleitet wurde, bis eine zur Analyse hinreichende Menge erhalten worden war.

Die erhaltene krystallinische Substanz wurde zuerst mit destillirtem Wasser wohl ausgewaschen, nochmals in Alkohol umkrystallisirt und sodann als rein betrachtet. In diesem Zustande hatte sie kaum einen Geschmack, einen dem Campher ähnlichen Geruch und besass mit einem Wort alle Eigenschaften des reinen Anderthalbchlorkohlenstoffs.

Im Liebig'schen Apparat analysirt, liefern 0,772 Gr. der bei 300° F. getrockneten Krystalle:

0,291 Gr. C.

0,006 Gr. H.

Diese geringe Quantität Wasserstoff rührt offenbar von hygrometrischer Feuchtigkeit her; der Verlust muss also als Chlor betrachtet werden. Diess ergiebt:

Kohlenstoff	10,42	
Chlor	89,58	
	100,00.	

Diess ist aequivalent mit

1 At.	Kohlenstoff	76,44	10,30
3 —	Chlor	663,96	89,70
		740,40	100,00.

LIX.

Ueber Fixirung der Lichtbilder.

Von

Prof. Dr. von KOBELL und Conservator STEINHEIL.

(Aus den gelehrten Anzeigen der königl. bair. Akademie von d. Verf. mitgetheilt.)

Die Verf. bemerken, dass ihre Versuche zu einer Zeit begonnen hätten, wo noch nichts über die Methoden zur Erzeugung solcher Bilder veröffentlicht war, und in dem Wunsche die erste Veranlassung fanden, Brauchbares über diesen, das Interesse des Publicums fesselnden, von Daguerre angeregten Gegenstand zur Oeffentlichkeit zu bringen, was seiner Zeit auch geschehen sei. Aber nicht die Absicht, das Daguerre'sche oder Talbot'sche Verfahren aufzufinden, habe sie geleitet, sondern der Wunsch, ein Problem, das so viel verspricht und mit vollem Rechte die Thätigkeit der Naturforscher herausfordert und das durch mehrseitiges Auffassen nur gewinnen kann, in ihrer Weise zu verfolgen.

Da sich übrigens die nach der befolgten Methode erzeugten Lichtbilder auch auf lithographische Steine fixiren lassen und das schwarze Chlorsilber von schwachen Säuren nicht angegriffen werde, so sei die Möglichkeit angedeutet, solche

Lichtzeichnungen dereinst der lithographischen Kunst zu übergeben, wo es dann nicht fehlen dürfte, Licht und Schatten, wie in der Natur, an die rechte Stelle zu bringen und Vortheile zur Vervielfältigung zu erlangen, welche sich von Daguerre's Methode bis jetzt nicht versprechen lassen. —

Es bemerkte hierauf Prof. von Kobell über den chemischen Theil der Untersuchung, wie folgt:

Bei der Bereitung des Papiers zur Fixirung der Lichtbilder ist zunächst nothwendig, dass das Chlorsilber durch Präcipitation auf dem Papier selbst erzeugt werde; denn fertiges Chlorsilber, mit dem Pinsel aufgetragen, haftet nicht genug an dem Papier und eine damit erhaltene Zeichnung verschwindet grösstentheils bei der weiteren Behandlung mit dem Fixirungsmittel. Wird aber durch irgend eine salzsaure Verbindung eines Alkali's, womit das Papier zuerst getränkt und getrocknet wurde, das Silber aus seiner salpetersauren Auflösung als Chlorsilber gefällt, so kann zwar die Zeichnung fixirt werden; es hängt aber noch weiter von dem Verhältnisse des Chlorsilbers und des überschüssigen salpetersauren Silberoxyds ab, das Papier für die Einwirkung des Lichtes möglichst empfindlich und die Zeichnung möglichst vollkommen zu machen.

Wenn man mit einem Ueberschuss von Kochsalz-Auflösung Chlorsilber auf dem Papier präcipitirt und dieses dann mit Wasser gehörig auswäscht, so erhält man kein Papier von grosser Empfindlichkeit, und eine damit erhaltene Lichtzeichnung erscheint nach dem Fixiren nur schwach. Aehnlich verhält es sich, wenn gar zu wenig Chlorsilber gegen einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd vorhanden ist.

Folgendes Verfahren zeigte sich zum Präpariren eines guten empfindlichen Papiers am geeignetsten. Nicht zu feines geleimtes englisches Zeichnungspapier wird in einer Auflösung von Kochsalz, mit 1 Gewichtstheil Salz und 15 Theilen Wasser bereitet, vollkommen getränkt und, wenn es grösstentheils bis zum Feuchtsein getrocknet, die stellenweise darauf noch befindliche Salzlösung mit weissem Fliesspapier abgenommen. Es wird dann die eine Seite desselben mit einer Silberauflösung, 1 Theil Silbersalpeter und 3 Theile Wasser, durch gehöriges Darüberziehen in einem flachen Teller genetzt, das Papier im Dunkeln, bis die Oberfläche nicht mehr feucht glänzt, getrock-

net und dann noch zwei- bis dreimal auf dieselbe Art mit abwechselndem Trocknen mit der Silberauflösung überzogen.

Ein solches Papier kann in einem wohlschliessenden Buche aufbewahrt werden.

Will man eine auf Glas oder Glimmer in schwarzem Grunde radirte Zeichnung copiren, so hat man das Papier nur durch reines Wasser zu ziehen und auf die Seite des Grundes, welcher durch ein mit dünnem Gummiwasser darauf befestigtes Glimmerblatt (von weissem sibirischem Glimmer) geschützt ist, eben aufzulegen und dem Sonnenlichte zu exponiren. In ungefähr 5 Minuten ist das Bild hinlänglich eingebrannt, wie man es nennen kann, um fixirt zu werden. Es wird nun das Papier in kaustisches Ammoniak gelegt, bis das unzersetzte Chlorsilber aufgelöst ist, dann in Wasser wohl gewaschen und getrocknet. Um den Grund der Zeichnung möglichst wenig gefärbt zu erhalten, ist es gut, frisch bereitetes Papier anzuwenden und beim Fixiren dasselbe eine hinlängliche Zeit im Ammoniak liegen zu lassen, weil es sonst mehr oder weniger nachdunkeln kann. Die fixirte Zeichnung hat eine sehr schöne warme dunkelbraune Farbe. Wendet man statt des Ammoniaks unterschwefligsaures Kali an, welches auch schon längst als ein Auflösungsmittel für Chlorsilber bekannt war, worauf aber neuerlich Dumas wieder aufmerksam gemacht hat, so kann man das Papier, d. h. den Grund der Zeichnung ganz weiss erhalten; die Zeichnung nimmt aber eine dunkelviolette, bei längerem Liegen in demselben eine grauschwarze Farbe an. Da sich übrigens bei Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, welcher, wie gesagt, nothwendig ist, um das Papier möglichst empfindlich zu machen, durch das unterschwefligsaure Kali ein Gemenge von Schwefelsilber und unterschwefligsaurem Silberoxyd auf dem Papier präcipitirt, so wird das Papier graulich-gelb und fleckig, wenn man nicht die Vorsicht beobachtet, vor dem Fixiren dasselbe in ein gegen das Licht geschütztes Gefäss mit heissem Wasser zu legen, um den Ueberschuss des Silbersalpeters zu extrahiren. Nach ungefähr 10 Minuten wird es herausgenommen, noch einmal in kaltes Wasser und dann in das unterschwefligsaure Kali gelegt. Nach 8—12 Minuten kann es herausgenommen, in kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet werden.

Was die Anwendung zur Aufnahme von Bildern der *Camera obscura* betrifft, so ist, wenn diese nicht zu klein erhalten werden sollen, je nach der Intensität des Sonnenlichtes, ein Exponiren von einigen Stunden nothwendig. Da wir immer die Erfahrung gemacht haben, dass die Gegenwart von Wasser die Empfindlichkeit des Papiers sehr merklich erhöht, so bringen wir das präparirte mit Wasser befeuchtete Papier zwischen zwei etwas grössere Glimmerblätter und exponiren es so dem Lichtreflex. Die so erhaltenen Zeichnungen fixirt man am besten mit unterschwefligsaurem Kali unter den eben angeführten Cautelen, wobei auch ihre feinsten Nuancen erhalten werden. Um Licht und Schatten auf den rechten Platz zu bringen, werden die erhaltenen Bilder weiter als Objecte für die *Camera obscura* genommen, in Rahmen gefasst und mit Sonnenlicht beleuchtet. Zu bemerken ist jedoch, dass die Helligkeitsunterschiede in der Copie nothwendig geringer ausfallen als in der ursprünglichen Zeichnung, was die Brauchbarkeit dieser Methode beschränkt. —

Ueber die Hervorbringung solcher Bilder durch die *Camera obscura* und das Sonnenmikroskop bemerkt Conservator **Steinheil**, dass die Zeit zur Vollendung eines Bildes um so grösser werde, je geringer die Intensität der Erleuchtung ist. Man kann bei dem Sonnenmikroskop, das am besten blos aus einem achromatischen Objective besteht, in der Erleuchtung des Objectes natürlich nur so weit gehen, als es die damit verknüpfte Erwärmung des Gegenstandes gestattet. Dieser Grenze aber möglichst nahe zu kommen, ist am vortheilhaftesten. Damit die Erleuchung während der Erzeugung des Bildes nicht wechsle, ist ein Heliostat unerlässlich. Die Präcision des Bildes verliert sehr, wenn bei gewöhnlichem Sonnenmikroskop der Erleuchtungsspiegel blos von Zeit zu Zeit mit freier Hand nachgestellt wird. Uebrigens ist die Intensität der Sonnenmikroskopbilder selbst für erhebliche Vergrösserungen noch immer weit beträchtlicher als bei dem Bilde der *Camera obscura*. Bei dieser muss man also vor Allem darauf ausgehen, möglichst viel Licht zu erhalten, d. h. dem achromatischen Objective eine im Verhältniss zur Brennweite möglichst grosse Oeffnung zu geben, weisse Gläser zu wählen und die Umkehrung des Bildes durch Spiegel zu vermeiden.

Wenn die Oeffnung zur Brennweite sich wie 2 zu 5 verhält, was bei den galiläischen Theater-Perspectiven meistens der Fall ist, so hat man die Grenzen der möglichst grossen Oeffnung erreicht. Schon hier wird für beträchtliche Dimensionen eine grosse Beschränkung des deutlichen Gesichtsfeldes als nothwendige Folge eintreten. In dem Maasse aber, als man die Oeffnung vermindert, also an Gesichtsfeld gewinnt, verliert man an Zeit, die zur Erzeugung des Bildes nöthig wird. Hier muss also die specielle Absicht die Grenzen bestimmen. Für den transportablen Gebrauch kann folgende Einrichtung, die sich bei unsern Versuchen als zweckmässig erwiesen hat, ihrer Einfachheit wegen besonders empfohlen werden. Ein cylindrisches Futteral von Pappe, 3 Zoll weit und 5 Zoll lang (im Allgemeinen so lang als die Brennweite des Objectivs) mit Auszug wird am Deckel zur Aufnahme des Objects, am Boden zur Gegenlage des präparirten Papieres, ausgedreht und innen mit den nöthigen Blendungen zum Abhalten des falschen Lichtes versehen. Zur Befestigung dieser kleinen *Camera obscura* taugt ein Stativring ähnlich denjenigen, deren man sich bei Auszugsfernröhren bedient.

Das Objectiv wird nun mit dem Deckel des Futterals herausgezogen, bis auf einem gegen den Boden gehaltenen, auf der innern Seite mattgeschliffenen, Glase der abzubildende Gegenstand möglichst deutlich erscheint.

An die Stelle dieses matten Glases kommt nun das zwischen 2 Glimmerblätter feucht gelegte zubereitete Papier, das durch einen übergeschobenen Boden mit kurzem Uebergriff angedrückt und fest gehalten wird.

Ist das Bild vollendet, so wird ein ähnlicher Deckel über das Objectiv gesteckt. Die Zeichnung ist aber jetzt in völlig dunklem Raume und kann so beliebig transportirt, gelegentlich aber fixirt werden.

Mit einer ähnlichen *Camera obscura* wurden Abbildungen der Frauenthürme, der Glyptothek und anderer hiesiger Gebäude erhalten, die an Präcision auch den geübtesten Pinsel weit übertreffen und ihre Grenze nur in der Substanz des Papiers, durch die Loupe betrachtet, finden. Uebrigens ist nicht jeder Gegenstand gleich geeignet zu dieser Abbildung. Bäume, Rasen, überhaupt alles grüne Licht äussert eine im Verhält-

niss zu den übrigen Farben viel zu geringe Wirkung, um deutliche Zeichnungen zu geben, dagegen alle grell beleuchteten Gebäude, Felsengruppen u. s. w. vorzüglich getreu und in einer Weise erhalten werden, dass sie dem Künstler als Studium dienen können.

LX.

Ueber Schwefelsäure-Bildung.

Von

H. ROSE.

(Aus Poggendorff's Annalen B. 47. S. 161. vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Es ist bekannt, dass Schwefelwasserstoffgas die höheren Oxyde einiger Metalle in ihren Auflösungen zu niedrigeren Oxydationsstufen reducirt. Man nimmt gewöhnlich an, dass diese Reduction durch Bildung von Wasser veranlasst wird, und die gleichzeitige Abscheidung von Schwefel berechtigt zu dieser Annahme. Ich hatte indessen schon seit längerer Zeit hierbei bisweilen die Bildung von Schwefelsäure bemerkt, die ich in anderen Fällen nicht wahrnehmen konnte. Diese Thatsache veranlasste die folgenden Versuche.

In einer *Eisenoxydauflösung* erzeugt sich durch Schwefelwasserstoffgas in der Kälte keine Schwefelsäure. Löst man frisch gefälltes Eisenoxyd in Essigsäure auf und versetzt die Auflösung mit vieler freier Essigsäure, um so viel wie möglich beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffgases die Bildung von Schwefeleisen zu vermeiden, so findet man in der Auflösung keine Schwefelsäure. Auch wenn man die Auflösung während des Durchleitens des Gases erhitzt, erzeugt sich diese Säure nicht.

Wird eine *Eisenchloridauflösung*, sie mag neutral oder mit freier Chlorwasserstoffsäure versetzt worden sein, mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte behandelt, so scheidet sich nur Schwefel ab, ohne dass sich Schwefelsäure erzeugt. Erhitzt man indessen die Auflösung während des Durchleitens des Gases, so findet man in der Auflösung Schwefelsäure, eine Bildung dieser Säure, die mir unter diesen Umständen bemer-

kenswerth zu sein scheint. Sie findet sowohl statt, wenn man sich einer Auflösung bedient, die durch Behandlung von Eisen mit Chlorwasserstoffsäure und einem Zusatze von Salpetersäure bereitet worden ist, als auch bei einer Auflösung von reinem Eisenchlorid, das durch Erhitzen von Eisen in Chlorgas erzeugt wurde, und das keine Spur von etwa anhängendem freiem Chlor enthielt. Diese Auflösungen wurden mit freier Chlorwasserstoffsäure versetzt, um die Abscheidung von Eisenoxyd durch's Kochen zu vermeiden. — Man kann daher die Bildung der Schwefelsäure unter den erwähnten Umständen nicht einer Einmengung einer kleinen Menge von Salpetersäure zuschreiben.

Man muss diese Thatsache beachten, wenn man die Menge des Eisenoxyds in einer Auflösung, die zugleich noch Eisenoxydul enthält, durch die Menge des Schwefels bestimmen will, der bei Behandlung derselben durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Es ist nöthig, die Auflösung nur in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

Wird eine verdünnte Auflösung von neutralem *chromsaurem Kali* mit Essigsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff in der Kälte behandelt, so bildet sich keine Schwefelsäure. Dasselbe ist auch der Fall, wenn zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird und dieselbe so verdünnt ist, dass diese Säure nicht reducirend auf die Chromsäure wirken kann. Es scheidet sich nur Schwefel ab, der aber, besonders im ersteren Falle, sich erst nach einigen Tagen vollständig absondert. Bisweilen, aber nur selten, habe ich hierbei sehr geringe Spuren von Schwefelsäure bemerkt, doch dieselben waren ausserordentlich unbeträchtlich.

Leitet man indessen Schwefelwasserstoffgas durch eine erhitzte verdünnte Auflösung von neutralem chromsaurem Kali, die mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Essigsäure versetzt worden ist; so bildet sich eine bedeutende Menge von Schwefelsäure, und zwar ist dieselbe beträchtlicher als die, die durch Behandlung einer Eisenchloridauflösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entsteht. Zugleich indessen scheidet sich Schwefel, doch in geringer Menge, ab. Man könnte zwar, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, diese Bildung der Schwefelsäure dem Chlor zuschreiben, das bei Einwirkung jener Säure auf Chromsäure frei wird, obgleich die Bildung der Schwefel-

säure auch bei so verdünnten Auflösungen unter den erwähnten Umständen stattfindet, dass die Chlorwasserstoffsäure keine Einwirkung auf die Chromsäure mehr ausüben kann. Da indessen auch bei Gegenwart von Essigsäure, welche zu den wenigen organischen Substanzen gehört, die auf Chromsäure nicht reducirend einwirken, die Bildung von Schwefelsäure eben so gut stattfindet, so wird diese nicht durch Einwirkung des Chlors auf den sich ausscheidenden Schwefel des Schwefelwasserstoffes gebildet, sondern durch die der Chromsäure auf dasselbe.

Eine Auflösung von *jodsaurem Kali* oder *Natron* wird schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und in derselben sehr viel Schwefelsäure erzeugt. Sie wird hierbei durch freies Jod braunroth, aber durch fernere Einwirkung des Schwefelwasserstoffes farblos. Der Absatz von Schwefel, der hierbei erfolgt, rührt daher wohl von der Verwandlung des frei gewordenen Jods in Jodwasserstoffsäure her. Die Auflösung röthet nach der Zersetzung das Lakmuspapier bedeutend und enthält neben Schwefelsäure Jodwasserstoffsäure und keine Jodsäure. Nach Zerstörung des Schwefelwasserstoffes durch Kupferoxydauflösung bringt in der vom Schwefelkupfer getrennten Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung einen in Ammoniak nicht löslichen Niederschlag hervor. — Eine Mengung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure und Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mengung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge von Schwefelsäure.

Eine Auflösung von *bromsaurem Kali* verhält sich gegen Schwefelwasserstoffgas der des jodsauren Kali's ähnlich. Schon in der Kälte wird in ihr Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure unter Absatz von Schwefel erzeugt.

Dahingegen wird eine Auflösung von *chlorsaurem Kali* durch Schwefelwasserstoffgas weder in der Kälte noch bei der Kochhitze zersetzt. Es erzeugt sich keine Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure und die Auflösung verliert ihre Neutralität nicht. Wird sie opalisirend von einer Spur sich ausscheidenden Schwefels, so geschieht diess nur durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffes vermittelst der atmosphärischen Luft. Zer-

stört man in der Auflösung den Schwefelwasserstoff durch eine Kupferoxydauflösung, so giebt in der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit eine Silberoxydauflösung keinen Niederschlag von Chlorsilber.

Vollkommen eben so, wie eine Auflösung von chlorsaurem Kali, verhält sich eine Auflösung von *überchlorsaurem* Kali gegen Schwefelwasserstoff.

Es ist bekannt, dass gewöhnlich der aus Flüssigkeiten sich abscheidende fein zertheilte Schwefel nicht die dem Schwefel eigenthümliche gelbe, sondern eine weisse oder graue Farbe besitzt. Schon seit längerer Zeit hat man über die Ursache dieser Farbenverschiedenheit gestritten und ist fast immer zu der Meinung zurückgekehrt, dass dieselbe von einem verschiedenen Grade der Vertheilung herrühre. Betrachtet man die sogenannte Schwefelmilch und die Schwefelblumen unter dem Mikroskope, so sieht man zwar, dass die Schwefelmilch aus kleineren, die Schwefelblumen aus grösseren Körnern bestehen; aber diess ist gewiss nicht die einzige Ursache der Verschiedenheit zwischen beiden.

Man hat, wie ich glaube, den Umstand übersehen, dass der sich aus Flüssigkeiten abscheidende Schwefel nur in den Fällen nicht die ihm eigenthümliche gelbe Farbe besitzt, wenn er aus Auflösungen sich ausscheidet, die freien Schwefelwasserstoff enthalten. Je mehr dieselben davon enthalten, desto weisser scheint die Farbe des sich absondernden Schwefels zu sein. Am weissesten ist daher derselbe, wenn er sich in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser bildet, in welchem durch den Zutritt der Luft der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes nach und nach oxydirt worden ist.

Fällt man hingegen fein zertheilten Schwefel aus Auflösungen, die keinen freien Schwefelwasserstoff enthalten, so ist er auch in kleinen Mengen von gelber Farbe. Man braucht nur eine geringe Menge der Auflösung eines unterschwefligsauren Alkali's durch eine Säure zu zersetzen, um sich von der Wahrheit dieser Behauptung zu überzeugen.

Der weisse oder graue Schwefel (Schwefelmilch) enthält eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff — wohl als Wasserstoffsupersulfür. Schmilzt man ihn und leitet die geringe

Menge des sich entwickelnden Gases vermittelst eines Stromes von atmosphärischer Luft von der Oberfläche des geschmolzenen Schwefels in eine Bleioxydauflösung, so erhält man eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefelmetall. Ich habe eine grosse Menge von Modificationen dieses weissen Schwefels, auf verschiedene Weise bereitet, auf diese Art behandelt, und immer dasselbe Resultatat erhalten.

Beim Schmelzen von Schwefelblumen oder Stangenschwefel erhält man zwar bisweilen ebenfalls etwas Schwefelwasserstoffgas, doch ist die Menge desselben so ausserordentlich unbeträchtlich, dass sie nicht mit der verglichen werden kann, die beim Schmelzen von Schwefelmilch entwickelt wird.

Die geringe Menge des Schwefelwasserstoffes in der Schwefelmilch kann durch Wasser nicht aus derselben fortgenommen werden, denn alle untersuchten Modificationen derselben waren mit Wasser so lange ausgewaschen worden, bis dasselbe die Bleioxydauflösung vollkommen unverändert liess.

LXI.

Ueber den Mineralkermes.

Von

H. ROSE.

(Aus den Berichten der Berliner Akademie. 1839. S. 94.)

Kein Präparat des Antimons ist mehr als der Kermes untersucht, und dennoch stimmen die Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzung desselben wenig überein. Die meisten Chemiker, namentlich Gay-Lussac, Liebig, Geiger, Henry der Jüng., Buchner, Robiquet, Duflos, Brandes, Biermann, Pagenstecher und Andere nehmen an, dass derselbe wesentlich Antimonoxyd neben Schwefelantimon enthalte, während Berzelius ihn vom gewöhnlichen Schwefelantimon SbS_3 nicht verschieden hält. Auch der Verfasser hatte in früheren Zeiten über die Zusammensetzung des Kermes einige Versuche angestellt, welche mit denen von Berzelius übereinstimmten.

Der Kermes ist verschieden nach der verschiedenen Bereitung. Der Verf. hat den Kermes von 3 verschiedenen Bereitungsmethoden neuen Untersuchungen unterworfen.

Kermes, durch Kochen von Schwefelantimon in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali erhalten. — Schwefelantimon verhält sich beim Kochen in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali ähnlich wie Schwefelarsenik; es bildet sich alkalisches Schwefelmetall, das Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze auflöst, und Antimonoxyd. Die Auflösung des alkalischen Schwefelmetalles löst indessen in der Wärme bedeutend viel Schwefelantimon auf, lässt beim Erkalten den grössten Theil desselben als Kermes fallen, und nur eine geringe Menge desselben bleibt nach dem Erkalten aufgelöst. Das gebildete Antimonoxyd löst sich vollständig auf, wenn eine hinreichende Menge von kohlensaurem Alkali angewandt worden war. Ist diess nicht der Fall, so fällt ein Theil desselben beim Erkalten mit dem Kermes nieder, besonders wenn der Kermes lange mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, aus welcher er sich durch's Erkalten abgesetzt hat. Aber immer ist dieses Antimonoxyd, wenn es im Kermes enthalten ist, mit demselben gemengt, nicht chemisch verbunden. Man überzeugt sich am besten davon, wenn man einen solchen Kermes unter dem Mikroskope betrachtet. Der eigentliche Kermes erscheint dabei als rothe oder braunrothe Körner; enthält er Antimonoxyd, so bildet diess in ihm deutliche Krystalle in grösserer oder geringerer Menge, die gewöhnlich als sechsseitige Säulen, bisweilen nur als feine Nadeln erscheinen. Diese fehlen aber ganz, wenn das Antimonoxyd durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali aufgelöst worden ist, wodurch freilich die Ausbeute an Kermes sehr gering wird.

Das Antimonoxyd, das den Kermes verunreinigen kann, ist nicht mit Alkali verbunden. Aber bei der Analyse des Kermes erhält man immer Alkali, das in demselben als Schwefelsalz enthalten ist. Er enthält eine geringe Menge von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, dessen Gegenwart im Kermes Berzelius schon vor längerer Zeit bewies; es bildet mit der höchsten Schwefelungsstufe des Antimons, SbS_5, ein Schwefelsalz. Durch Auswaschen kann diess nicht vollkommen vom Kermes getrennt werden. Die Menge desselben in dem durch Kochen von Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali erhaltenen Kermes ist indessen nicht sehr bedeutend.

Die Gegenwart von eingemengtem Antimonoxyd im Ker-

mes erkennt man, ausser durch die mikroskopische Untersuchung, am besten dadurch, dass man denselben in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas schmilzt. Der geschmolzene Kermes bildet nach dem Zerreiben, wenn er frei von Oxyd ist, ein schwarzes Pulver; bei einem Oxydgehalte hat dasselbe mehr oder weniger einen Stich in's Röthliche und Bräunliche.

Wird der Kermes anhaltend in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so wird das in ihm enthaltene Schwefelantimon, SbS_3, in metallisches Antimon verwandelt, aber die geringe Menge des Schwefelsalzes wird dadurch nicht verändert; selbst das in demselben enthaltene höchste Schwefelantimon, SbS_5, wird nicht in eine niedrigere Schwefelungsstufe verwandelt. Es entweicht hierbei blos eine geringe Menge von Wasser, die das Krystallwasser des Schwefelsalzes ausmacht. Man hat gewöhnlich diess Wasser, welches bei der Behandlung des Kermes mit Wasserstoffgas entweicht, für eine Folge der Reduction des im Kermes enthaltenen Oxyds gehalten.

Der Kermes kann, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, durchaus nicht für identisch mit dem in der Natur vorkommenden Rothspiessglanzerze, oder auch nur für eine demselben analoge Verbindung gehalten werden, denn dasselbe ist nach des Verfassers früheren Untersuchungen eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, $\dot{S}b + 2SbS_3$.

Kermes, durch Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali erhalten. — Dieser Kermes ist der gewöhnliche officinelle, denn die meisten Pharmacopöen schreiben diese Bereitungsart vor.

Beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali sondert sich bekanntlich eine beträchtliche Menge von metallischem Antimon ab. Die gewöhnliche Meinung über diese Ausscheidung des Metalles ist die, dass das gebildete Antimonoxyd bei erhöhter Temperatur und Gegenwart von Alkali in Metall und in antimonige Säure zerfällt.

Wird der auf die angeführte Weise bereitete Kermes nach dem Aussüssen im feuchten Zustande mit Weinstein und Wasser gekocht, so erhält man in der filtrirten Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas einen starken Niederschlag von Schwefelantimon. Diess ist nicht der Fall bei einem Kermes, der durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali

erhalten worden und der frei von Oxyd ist. Der durch Schmelzen bereitete Kermes enthält also oxydirtes Antimon, aber nur Antimonoxyd, nicht antimonige Säure, denn kocht man ihn im feuchten Zustande mit Weinstein, so erhält man deutliche Krystalle von Brechweinstein.

Der Verfasser war früher der Meinung, besonders durch die Autoritäten von Gay-Lussac und Liebig verführt, dass der Gehalt von Antimonoxyd in dem durch Schmelzen erhaltenen Kermes ein wesentlicher sei. Er gab indessen schon seit längerer Zeit diese Meinung auf, da er fand, dass der Gehalt an Oxyd bei den verschiedenen Bereitungen des Präparates verschieden ausfällt und in keinem bestimmten einfachen Verhältnisse zu dem Schwefelantimon steht. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Ansicht, denn der Kermes erscheint bei derselben als eine Mengung von rothen körnigen Massen mit Krystallen. Die Menge letzterer ist sehr verschieden. Man kann auch bei dieser Bereitung einen Kermes erhalten, der sehr wenig davon enthält, und, nach dem Schmelzen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas zerrieben, ein fast ganz schwarzes Pulver giebt.

Der Grund des Oxydgehaltes in diesem Kermes ist wesentlich der, dass beim Schmelzen von kohlensaurem Alkali mit Schwefelantimon eine vollständige Zersetzung stattfindet, während beim Kochen einer Auflösung von kohlensaurem Alkali mit geschmolzenem, gepulvertem oder auch fein geschlämmtem Schwefelantimon der grösste Theil des letzteren unzersetzt bleibt. Es bildet sich beim Schmelzen Antimonoxyd und alkalisches Schwefelmetall, das Schwefelantimon auflöst. Beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser und beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit setzt sich Kermes ab, gemengt mit Antimonoxyd, das, da gewöhnlich die Menge des unzersetzten kohlensauren Alkali's gegen die des zersetzten Schwefelantimons nicht gross genug ist, bei dem Erkalten aus seiner alkalischen Auflösung mit dem Kermes gemengt sich niederschlägt.

Aber diese Erklärung von dem Hergange des Processes kann wegen der Ausscheidung des metallischen Antimons nicht die vollkommen richtige sein, oder es muss noch neben diesem ein anderer Process stattfinden, durch welchen diese Ausscheidung bedingt wird.

Concentrirt man die vom Kermes getrennte Flüssigkeit durch Abdampfen, so schiessen beim Erkalten der concentrirten Auflösung grosse Krystalle in bedeutender Menge von dem bekannten Schwefelsalze aus Einfachschwefelnatrium (wenn kohlensaures Natron bei der Bereitung angewandt worden ist) mit Schwefelantimon im Max. von Schwefel, SbS_5 (Schlippe'sches Salz), an. Lässt man die Auflösung länger stehen, so krystallisirt aus derselben kohlensaures Natron, und es bleibt in ihr eine Verbindung von Schwefelnatrium mit dem niedrigsten Schwefelantimon SbS_3.

Die Ausscheidung des metallischen Antimons beim Schmelzen von Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali beruht also darauf, dass sich ein Theil des Schwefelantimons SbS_3 in Metall und in die höchste Schwefelungsstufe des Antimons SbS_5 zerlegt. Diese Zerlegung geschieht durch die prädisponirende Verwandtschaft des entstandenen alkalischen Schwefelmetalles, um mit dieser höchsten Schwefelungsstufe ein Schwefelsalz zu bilden.

Die Erzeugung einer geringen Menge eines solchen Schwefelsalzes findet schon beim Kochen von Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali statt, denn es ist schon oben erwähnt worden, dass in dem auf diese Weise dargestellten Kermes eine sehr geringe Menge davon enthalten ist. Die Entstehung desselben muss indessen wohl hier der Oxydation eines kleinen Theiles des Antimons im Schwefelantimon zugeschrieben werden.

Die älteste Bereitung des metallischen Antimons durch Verpuffung eines Gemenges von Salpeter, rohem Weinstein und Schwefelantimon, die von Basilius Valentinus herrührt, und mit welcher später Glauber die des Goldschwefels aus den sogenannten Schlacken, welche bei diesem Processe erzeugt werden, verband, beruht ebenfalls darauf, dass sich ein Schwefelsalz mit der höchsten Schwefelungsstufe des Antimons bildet, wodurch Antimon metallisch abgeschieden wird.

Kermes, durch Kochen von Schwefelantimon in einer Auflösung von Kalihydrat erhalten. — Dieser Kermes hat in seiner äusseren Beschaffenheit wenig Aehnlichkeit mit dem auf andere Weise bereiteten Kermes. Er bildet einen starken vo-

luminösen Niederschlag, der sich schwer aussüssen und trocknen lässt.

Mit Weinsteinauflösung im feuchten Zustande gekocht, wird ihm kein Antimonoxyd entzogen, das in demselben auch nicht durch das Mikroskop zu entdecken ist. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelt er bei der ersten Einwirkung derselben Schwefelwasserstoffgas, färbt sich schwarz und wird gewöhnlichem Schwefelantimon ganz ähnlich.

Mit Wasserstoffgas behandelt, bildet sich in demselben bei starker Erhitzung eine Kugel von metallischem Antimon, die von einer geschmolzenen Masse umgeben ist, auf welche das Wasserstoffgas keine Einwirkung ausübt. Es sublimirt sich hierbei kein Schwefel.

Diese geschmolzene Masse ist ein Schwefelsalz aus Schwefelkalium und dem höchsten Schwefelantimon SbS_5 bestehend, auf welches Wasserstoffgas, auch bei erhöhter Temperatur, nicht zersetzend einwirkt. Die Menge desselben ist nicht gering und steht nach einer quantitativen Analyse scheinbar in einem bestimmten Verhältnisse zum Schwefelantimon. Die Zusammensetzung des durch Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat erhaltenen Kermes kann nach dieser Analyse zwar durch die Formel $(KS + SbS_5) + 2SbS_3$ ausgedrückt werden; indessen wird durch längeres Auswaschen dem Kermes immer mehr des Schwefelsalzes entzogen. Die Entstehung der höchsten Schwefelungsstufe in diesem Kermes ist wohl, wie bei dem vermittelst kohlensauren Alkali's erhaltenen, einer Oxydation des Antimons im Schwefelantimon durch den Zutritt der Luft zuzuschreiben.

LXII.

Technisch-chemische Untersuchung der Schwarzkohlen aus der Zwickauer Gegend, mit besonderer Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit zu Eisenhüttenprocessen.

Von

H. SCHOENBERG.

Die Schwarzkohlenformation der Gegend von Zwickau hat in neuerer Zeit für Sachsen eine ausserordentliche Wichtigkeit erlangt.

Die Ausdehnung der in Rede stehenden Steinkohlenablagerung ist in ihren Begrenzungen noch durchaus nicht hinlänglich bekannt, und erst in neuester Zeit hat man angefangen, durch zahlreiche Bohrversuche die Erlängung der Formation, namentlich in westlicher Richtung, zu erforschen.

Dass die Mächtigkeit sowohl der ganzen Formation als auch der eingelagerten Kohlen selbst aber höchst bedeutend ist, ersieht man aus den in der *geognostischen Beschreibung des Zwickauer Schwarzkohlengebirges von August von Gutbier Seite 70 und Seite 75* beigefügten Tabellen, denen zufolge die summarische Mächtigkeit der Kohlenflötze 30 bis 35 Ellen, die der Zwischenmittel 150 bis 180 Ellen für Bockwaer und Oberhohendorfer Revier und für Planitzer Revier die Mächtigkeit der Kohlen 30 Ellen bei 50 bis 70 Ellen Mächtigkeit der Zwischenmittel beträgt.

Die Fragen, welche ich mir bei Untersuchung der verschiedenen Kohlen des Zwickauer Reviers stellte, waren folgende:

1) Wie gross ist die Menge und welches ist die Beschaffenheit der darstellbaren Coaks sowohl aus Stücken als aus dem Pulver der Steinkohle?

2) Welches ist der Aschengehalt der Steinkohlen?

3) Von welcher Beschaffenheit und Zusammensetzung ist die Asche?

4) Wie viel beträgt die Menge der flüchtigen Bestandtheile und der reine Kohlengehalt?

5) Wie viel beträgt die Menge der Asche im Coak?

6) Wie gross ist die Menge des Schwefels in der rohen Steinkohle?

7) Welcher Schwefelkiesgehalt entspricht der gefundenen Menge Schwefel in der Kohle?

8) Welches dürfte der in den Coaks zurückbleibende Schwefelgehalt sein?

9) Wie viel Blei reducirt 1 Gr. der rohen Steinkohle aus der Glätte?

10) Wie viel Blei reducirt der reine Kohlegehalt, der in der Steinkohle gefunden wurde?

11) Welcher Antheil des durch 1 Gr. roher Steinkohle reducirten Bleies wurde durch die flüchtigen Bestandtheile reducirt?

12) Welches Aequivalent reiner Kohle würde in seiner Leistung der der flüchtigen Substanzen entsprechen?
und endlich

13) Welches Aequivalent reiner Kohle würde den Wärmeeffect der rohen Steinkohle ersetzen?

Hat man jede dieser Fragen von einer Steinkohlenart mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit beantwortet, so kann man auch überzeugt sein, eine sehr schätzenswerthe Grundlage für jede Art der technischen Anwendung der Steinkohle erlangt zu haben.

Ueber die Ausführung der Untersuchungsarbeiten selbst nur Folgendes:

Das Vercoaken wurde in Tuten von der gewöhnlich zu Rohstein-, Kupfer- und Bleiproben angewendeten Form einmal mit haselnussgrossen Stücken, das andere Mal mit feingeriebenem Pulver der Steinkohlen vorgenommen; zur Vercoakung der Stücke wurde 10,00 Gr., zu der des Pulvers 6,00 Gr. eingewogen.

Das Anglühen der Tuten geschah sehr allmählig in einem Windofen und wurde so lange unterhalten, bis alles Flammen vorüber war; es hatten dann die Tuten bis zur Hälfte ihrer Höhe Rothglühhitze erlangt.

Das Einäschern erfolgte unter einer Muffel, deren Zuglöcher vollkommen versetzt wurden, um zu starken Luftzug, der leicht einen Verlust der Aschen hätten hervorbringen können, zu vermeiden.

Die erhaltenen Aschen wurden auf analytischem Wege auf ihren Gehalt an Kieselthon, freier Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde untersucht.

Um den Schwefelgehalt der rohen Steinkohle zu erfahren, wurden 2,00 Gr. des feinsten Pulvers mit Salpetersalzsäure, welche aus 8 Theilen Salpetersäure und 11 Theilen Chlorwasserstoffsäure bestand, längere Zeit digerirt, so dass der Schwefelkies in demselben vollkommen zerlegt und der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wurde. Hierauf trennte ich die Flüssigkeit durch Filtration von dem kohligen Rückstande und fällte die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums; aus dem erhaltnen schwefelsauren Baryt wurde der Schwefel berechnet.

Von der hinlänglich fortgesetzten Digestion, durch welche wirklich jede Spur des eingemengten Schwefelkieses auf oben angegebene Art zerlegt werden musste, überzeugte ich mich dadurch, dass ich bei jedesmaliger Operation 1 Gr. feinaufgeriebenen Schwefelkieses mit Säure von der nämlichen Zusammensetzung digerirte, bis der Schwefelkies vollständig zerlegt und eine klare Auflösung gegeben hatte; der Sicherheit wegen erhielt ich die Säure mit den Kohlen noch einmal so lange im Sieden und konnte so von der durchaus vollständigen Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure überzeugt sein.

Man nimmt in der Regel auf den Freiberger Schmelzhütten an, dass das in den Coaks enthaltene Schwefeleisen auf derselben Schwefelungsstufe stehe als der Rohstein, dass es nämlich Einfachschwefeleisen, aus 1 At. Schwefel und 1 At. Eisen bestehend, (Fe) sei; der Schwefelkies ist bekanntlich Zweifachschwefeleisen (2 At. S. + 1 At. Fe oder $\ddot{F}e$), und so berechnete ich den wahrscheinlichen Gehalt der Coaks an Schwefel nach der Annahme, dass die Hälfte des Schwefelgehaltes durch die Vercoakung entfernt werde und ein Viertheil im Coak zurückbleibt.

Die Ausmittelung eines Aequivalentes reiner Kohle, welches von der nämlichen Leistung ist als die von der rohen Steinkohle zu erwartende, geschieht nach Berthier folgendermaassen:

Da reine Kohle aus Bleiglätte das 34fache ihres Gewichtes Blei zu reduciren vermag, so kommt es nur darauf an, durch einen solchen Reductionsversuch auszumitteln, das Wie-

vielfache ihres Gewichtes die zu untersuchende Steinkohle zu reduciren vermag. Man mengt zu diesem Zwecke 1,0 Gr. des feinsten Pulvers der Steinkohle mit 35,0 Gr. Bleiglätte, bringt dieses Gemenge in eine Tute und bedeckt es sodann noch mit 30 Gr. Glätte. Man übergiebt das Schmelzgefäss nun einer allmählig bis zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur; die Kohle wirkt reducirend auf die Glätte und verzehrt sich dadurch vollständig: die entweichende Kohlensäure bringt in der Regel ein lebhaftes Aufbrausen hervor, und nachdem dieses vorüber ist, lässt man das Gefäss noch kurze Zeit im Feuer, um dem reducirten Blei hinlängliche Zeit zur vollständigen Vereinigung zu lassen, lässt dann die Tute abkühlen, sondert den erhaltenen König von dem adhärirenden Glätteüberzuge und wiegt ihn.

Es sei nun P das Gewicht des erhaltenen Bleikönigs, C der Kohlegehalt der Steinkohle nach Abzug der Asche, V das Gewicht der flüchtigen Substanzen, so würde 34. C das Gewicht des von der Kohle reducirten Bleies und P — 34 C das Gewicht des durch die flüchtigen Substanzen V reducirten Bleies sein, und diesen flüchtigen Substanzen selbst würde ein Aequivalent reiner Kohle $C' = \frac{P - 34C}{34}$ ihrer Wirkung nach gleich sein; $C + C'$ ist dann das Aequivalent reiner Kohle, welches der Leistung der rohen Steinkohle entsprechen würde. Man erhält so vergleichende Zahlen, welche das Verhältniss, in welchem verschiedene Kohlenarten hinsichtlich ihrer Leistung, ihres Wärmeeffectes, zu einander stehen, sehr genau ausdrükken und in der technischen Anwendung des Brennmateriales werthvollen Aufschluss geben.

Zur Untersuchung erhielt ich nun aus dem Planitzer Revier Kohlen von folgenden 5 Flötzen:

1) vom Lehkohlenflötz,
2) „ Zachkohlenflötz,
3) „ Russkohlenflötz,
4) „ oberen und
5) „ unteren Pechkohlenflötz.

Aus dem Bockwaer und Oberhohendorfer Revier erhielt ich

6) Kohle vom ersten,
7) Kohle vom zweiten,

8) Kohle vom dritten Pechkohlenflötz,
9) Kohle vom Scherbenkohlenflötz,
10) Kohle vom Lehkohlenflötz,
11) Kohle vom Schichtenkohlenflötz,
12) Kohle vom Zachkohlenflötz,
13) Kohle vom Russkohlenflötz.

Von jedem Flötze wurden mir mehrere Stufen übersendet, so dass ich im Stande war, die zu vercoakenden Stückchen oder das zu verarbeitende Pulver so zu wählen, dass dieselben einer mittleren Qualität entsprechen konnten.

Ich hielt es für zweckdienlich, bei dieser vorausgeschickten Bemerkung so weit ausführlich zu sein, um wenigstens den Weg, auf welchem ich zu den nachfolgenden Resultaten gelangte, anzugeben; ein einzeln aufgestelltes Resultat lässt nur zu leicht, und am leichtesten bei chemischen Untersuchungen, die Frage entstehen, ob es auch wohl auf richtig gewähltem und sorgfältig verfolgtem Wege erlangt sei; gern wird man demselben aber vollen Glauben schenken, wenn man überzeugt sein kann, dass das rechte Mittel auch zum rechten Zwecke führte, und so erlaube ich mir denn, die Steinkohlen der Zwickauer Gegend im Folgenden einzeln zu beschreiben und ihre Charaktere aufzuführen.

A. *Steinkohle vom Lehkohlenflötz zu Planitz.*

Das Lehkohlenflötz des Planitzer Revieres ist durchschnittlich $\frac{8}{8}$ Lachter mächtig; die Kohle dieses Flötzes ist eine Blätterkohle, unregelmässig, zerklüftet, pechschwarz und bald Fette bald Pechglanz zeigend. In der Kohle selbst lassen sich mit Hülfe der Loupe eingesprengte Schwefelkiestheilchen unterscheiden. Auf den Klüften findet man Schwefelkiespartien und dünne Lagen eines durch Eisenoxyd stark rothgefärbten Letten. Die vorliegenden Stücke sind frei von Faserkohle.

1) Es giebt diese Kohle, in Stücken vercoakt, 55%, als Pulver aber 54,5% Coaks, der mittlere Coaksgehalt ist demnach 54,75%. Der durch Stücke erhaltene Coak ist eisenschwarz, metallisch glänzend, vollkommen geschmolzen, etwas aufgeschwollen und fast ganz frei von Faserkohle. Dabei hatte der erhaltene Coak die Form des Gefässes angenommen und war auf der obern Fläche blumenkohlartig aufgebläht. Der durch

Verkohlung des Pulvers erhaltene Coak ist ebenfalls sehr fest gebacken, hat die Gestalt des Gefässes angenommen und ist eisenschwarz mit metallischem Glanze.

2) Der Aschengehalt der Steinkohle beträgt 6,3%; sie ist

3) röthlich-braun von Farbe und mehr pulverig als flokkig; ihre ungefähre Zusammensetzung ist folgende:

28 Kieselthon
5 Kalkerde
60 Eisenoxyd
7 Thonerde
100.

4) Die Menge der flüchtigen Bestandtheile beträgt demnach 100 — 54,75 = 45,25%; der wahre Kohlengehalt ist 54,75 — 6,30 Asche = 48,45% und sonach die Zusammensetzung der Kohle

48,45 Kohle
45,25 flüchtige Substanzen
6,30 Asche
100,00.

5) Die Menge der Asche im Coak berechnet sich leicht folgendermaassen:

$$\frac{x}{100} = \frac{6{,}30}{54{,}75}$$

woraus sich der Aschengehalt der Coaks $x = 11{,}50$ % ergiebt.

6) Der Schwefelgehalt der rohen Steinkohle beträgt 1,516%.

7) Diesem Schwefelgehalte entsprechen 2,795% beigemengter Schwefelkies.

8) Unter obiger Voraussetzung, nämlich dass der Schwefelkies beim Vercoakungsprocess in Halbschwefeleisen umgewandelt wird, berechnet sich der muthmaassliche Schwefelgehalt der Coaks zu 0,690%.

9) Es reducirte 1 Gr. der rohen, feingepulverten Steinkohle 24,250 Gr. Blei aus der Glätte.

10) Durch den reinen Kohlengehalt C = 48,45% konnten aber nur 34 C = 16,473 Gr. Blei reducirt werden; demnach wurden

11) P — 34 C = 24,250 — 16,473 = 7,777 Gr. Blei

durch den Einfluss der flüchtigen Bestandtheile V dargestellt; und diesem V

12) entsprechen $\frac{P - 346.}{34} = 22{,}87\% = C'$ reiner Kohle; es würde daher die Steinkohle vom Planitzer Lehkohlenflötz ihrer Leistung nach

13) einem reinen Kohlengehalte vom $C + C'$ 48,45 + 22, 87% = 71, 31% entsprechen.

B. *Steinkohle vom Zachkohlenflötze zu Planitz.*

Diese Steinkohle besteht aus abwechselnden Schichten Pechkohle und Blätterkohle, mit wenig Faserkohle. Die Schichten der Pech- und Blätterkohle sind 4 bis 6 Linien stark; erstere zeigt vollkommenen Pechglanz, letztere einen geringen Fettglanz; die Farbe beider ist pechschwarz und die des aufgeriebenen Pulvers dunkelbraun.

Das Zachkohlenflötz zu Planitz ist durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Lachter mächtig.

1) Das procentale Coaksausbringen aus kleinen Stücken der Kohle beträgt 56,30%, das aus dem Pulver 58,47, so dass man das mittlere Coaksausbringen zu 57,38 annehmen kann. Der sowohl aus den Stücken als aus dem Pulver erhaltene Coak ist von der ausgezeichnetsten Qualität; vollkommen geschmolzen und gebacken, eisenschwarz, metallisch-glänzend und etwas aufgebläht.

2) Die Menge der in der Kohle enthaltenen Asche beträgt 2,93%.

3) Die Farbe der erhaltenen Asche ist gelblich-weiss; sie ist flockig und besteht ungefähr aus

40 Kieselthon
55 Eisenoxyd
5 freier Thonerde

100.

4) Die Menge der reinen Kohle ist 57,38 — 2,93 = 54,45; daher die Menge der flüchtigen Substanzen = 42,62, so dass die Zusammensetzung der Kohle folgende ist:

54,45 Kohlengehalt
42,62 flüchtige Substanzen
2,93 Asche

100,00.

5) Die Menge der Asche im Coak beträgt auf obige Art berechnet

5,10%.

6) Der Schwefelgehalt der Steinkohle beträgt 0,487%; dem entsprechen

7) 0,897% Schwefelkies, und es würden in den Coaks

8) 0,212% Schwefel zurück bleiben,

9) 1 Gr. dieser Steinkohle vermag 26,335 Gr. Blei aus der Glätte zu reduciren.

10) Davon kommen auf den reinen Kohlengehalt C = 54, 45,18,513 Gr. und

11) auf die flüchtigen Substanzen P — 34 C = 7,822 Gr.

12) Der flüchtigen Substanz würde ein Aequivalent von 23,00% reiner Kohle entsprechen; und sonach ist

13) die Leistung der Zachkohle von Planitz gleich der Leistung eines Kohlenäquivalentes von 77,45%.

C. *Steinkohle vom Russkohlenflötze zu Planitz.*

Die Russkohle von Planitz ist wesentlich aus dünnen Lagen von Pechkohle, welche mit noch dünneren Schichten mineralischer Holzkohle abwechseln, zusammengesetzt; die Farbe ist daher abwechselnd pechschwarz und rein schwarz. Die Pechkohle zeigt Pechglanz, die Faserkohle geringen Seidenglanz; das aufgeriebene Pulver dieser Kohle ist dunkelschwarzbraun.

Die Mächtigkeit des Flötzes beträgt 4 Lachter.

1) Die Verconkung der Stücke gab 57,95% Coaks, die des Pulvers gab 56,75%, so dass das mittlere Coaksausbringen zu 57,35% angenommen werden kann.

Die erhaltenen Coaks waren in beiden Fällen von guter Qualität, wenn sie auch nicht dasselbe vollkommen geflossene Ansehen zeigten als die Coaks des Zachkohlenflötzes; auch enthielten sie viel mineralische Holzkohle.

2) Die Menge der Asche beträgt nur 1,5%.

3) Sie ist röthlich-weiss und von lockerer flockiger Beschaffenheit.

Ihre Bestandtheile sind folgendermaassen zusammengesetzt:

53 Kieselthon
47 Eisenoxyd

100.

4) Nach Abzug der Asche ergeben sich 55,85% reiner Kohle; die flüchtigen Bestandtheile betragen aber 42,65%, und es ist die Kohle demnach folgendermaassen zusammengesetzt:

55,85 Kohle
42,65 flüchtige Substanz
1,50 Asche

100,00.

5) Die Menge der Asche im Coak beträgt 2,61%.

6) Der Schwefelgehalt der Steinkohle ist 0,186%; es sind sonach

7) in der Kohle 0,342% Schwefelkies und im Coak

8) nur 0,080% Schwefel enthalten.

9) Die mit Bleiglätte angestellten Reductions-Versuche gaben folgende Resultate:

1 Gr. der rohen Steinkohle reducirt 26,810 Gr. Blei.

10) Es reducirt aber der oben angegebene wahre Kohlengehalt der Steinkohle 18,989 Gr., daher kommen auf die Leistung

11) der flüchtigen Substanzen 7,821 Gr. des erhaltenen Bleies.

12) Es leisten daher die flüchtigen Substanzen in der Kohle eben so viel als 23,00% reiner Kohle, und es ist sonach

13) der Wärmeeffect der Steinkohle entsprechend der Leistung von 78,85% reiner Kohle.

D. *Kohle vom obern Pechkohlenflötze zu Planitz.*

Die hier zu charakterisirende Steinkohle gehört zu den ausgezeichnetsten der Zwickauer Formation und ist eine vollkommene Pechkohle von flachmuschligem Bruche, schwarzer Farbe, Pechglanz und im feinen Pulver eine braune Farbe zeigend. Das obere Pechkohlenflötz zu Planitz hat eine durchschnittliche Mächtigkeit von $1\frac{1}{4}$ Lachter und zeigt in den einzelnen Stükken drei sich rechtwinklig kreuzende Richtungen der Zerklüftung.

Faserkohle ist an den mir vorliegenden Handstücken nicht zu entdecken.

1) Das Ausbringen variirt bei der Vercoakung der Stücke und des Pulvers sehr wenig; im ersten Falle beträgt es 56,70%,

im zweiten 56,17%, so dass das arithmetische Mittel ein Coaksausbringen von 56,48% ergiebt.

Dabei sind die Coaks von ausgezeichneter Beschaffenheit; sie haben sich während des Processes vollkommen den Wänden des Gefässes angeschmiegt und zeigen Metallglanz.

Sie sind, eben so wie die Coaks des Lehkohlenflötzes, leicht, porös und doch hinlänglich fest, um der Reibung und dem Drucke sattsamen Widerstand zu leisten.

2) Der Aschengehalt beträgt in der rohen Steinkohle 2,06% und zeigt

3) eine hellaschgraue Farbe und lockere Zusammensetzung. Die quantitative Analyse ergiebt die Bestandtheile derselben in folgendem Verhältniss:

43	Kieselthon
15	Kalkerde
42	Eisenoxyd
100.	

Der Gehalt an Kalkerde rührt von feinen Lagen Kalkspathes her, welche sich auf den Klüften hier und da finden.

4) Die Menge der reinen Kohle nach Abzug des Aschengehaltes beträgt 54,37%, die der flüchtigen Bestandtheile 43,57%, und sonach ist die Zusammensetzung der Kohle folgende:

54,37%	Kohle
43,57 „	flüchtige Substanzen
2,06 „	Asche
100,00.	

5) Der Aschengehalt im Coak ergiebt sich durch die Berechnung zu 3,65%.

6) Der Schwefelgehalt der rohen Steinkohle beträgt 0,502%.

Demnach enthält die Kohle 0,925% Schwefelkies und

8) der Coak 0,255% Schwefel.

9) Es reducirt ferner 1 Gr. der rohen Steinkohle 27,495 Gr. Blei aus der Glätte.

10) Die reine Kohlenmenge in der Steinkohle reducirt aber 18,486 Gr. Blei.

11) Die flüchtigen Substanzen würden demnach 9,010 Blei aus der Glätte darstellen.

12) Dieser Wirkung der flüchtigen Substanzen entspricht aber ein Kohlen-Aequivalent von 26,50% und

13) der Wärmeeffect der Steinkohlen ist daher dem von 80,87% Kohle gleich.

E. *Steinkohle v. unteren Pechkohlenflötze zu Planitz.*

Die Steinkohle des unteren Planitzer Pechkohlenflötzes ähnelt, ihrer Zusammensetzung aus Pech- und Blätterkohle nach, der Steinkohle vom Zechkohlenflötze ebendaher; sie enthält einzelne höchst feine Lagen von Faserkohle, zeigt keinen sonderlich lebhaften Pechglanz und eine unregelmässige Zerklüftung. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach gleicht sie sehr der Kohle des obern Pechkohlenflötzes, welche eben beschrieben worden ist.

Die Mächtigkeit dieses Flötzes beträgt (nach Angabe der Etiquette 1½ Lachter*.)

1) Das Coaksausbringen aus Stücken beträgt 55,80%, das aus Pulver erhaltene 58,5%; demnach giebt das arithmetische Mittel ein Coaksausbringen von 57,15%. —

Der aus Stücken dargestellte Coak ist weniger geflossen als der Coak des obern Pechkohlenflötzes; die einzelnen zur Vercoakung angewendeten Stücke sind aufgeschwollen, abgerundet und fest aneinander gebacken, so dass sie zwar ein Ganzes bilden, dessen einzelne Glieder aber noch deutlich zu unterscheiden sind. Jedenfalls gehört diese Steinkohle aber immer noch zu den Backkohlen.

Uebrigens zeigt der Coak Festigkeit bei poröser Beschaffenheit und metallischem Glanz. Nur wenig mineralische Holzkohle ist in dem Coak zu unterscheiden.

Der Coak, welcher aus dem Pulver dargestellt wurde, war an seiner Aussenseite mit einem dünnen russigen Ueberzug, von der Faserkohle herrührend, bedeckt.

2) Der höchst geringe Aschengehalt beträgt nur 1,4%;

*) Herr A. v. Gutbier führt in seiner geognostischen Beschreibung des Zwickauer Steinkohlengebirges die beiden Pechkohlenflötze von Planitz vereinigt unter dem Namen „Planitzer Flötz," mit 10 bis 12 Ellen Mächtigkeit, inclusive eines Schieferthonmittels von 1 — 2 Ellen Mächtigkeit, auf.

dabei hat die Asche ein röthlich-weisses Ansehen und ist flockig.

3) Die Zusammensetzung der Asche ergab die chemische Analyse folgendermaassen:

55 Kieselthon
45 Eisenoxyd mit etwas freier Thonerde

100.

4) Der reine Kohlegehalt, die flüchtigen Bestandtheile und die Asche constituiren demnach die untersuchte Steinkohle unter folgenden quantitativen Verhältnissen:

55,75 Kohle
42,85 flüchtige Substanzen
1,40 Asche

100,00

5) Die Menge der Asche im Coak ergiebt die Berechnung zu 2,45%.

6) Es enthält ferner die rohe Steinkohle 0,158% Schwefel.

7) Dieses Schwefelquantum ergiebt einen Gehalt von 0,291% Schwefelkies in der rohen Steinkohle.

8) Der Schwefelgehalt der Coaks beträgt 0,068%.

9) 1,0 Gr. der rohen Steinkohle vermögen 26,450 Gr. Blei aus der Glätte zu reduciren.

10) Der Antheil dieser Bleimenge, welcher seine Reduction dem reinen Kohlengehalt der Steinkohle verdankt, ist 18,925 Gr.

11) Demnach reducirten die flüchtigen Bestandtheile 9,495 Gr. Blei.

12) Den flüchtigen Substanzen entspricht ihrer Leistung nach ein Kohlen-Aequivalent von 27,91%.

13) Der Wärmeeffect der rohen Steinkohle des untern Planitzer Pechkohlenflötzes ist sonach dem eines Kohlen-Aequivalentes von 83,66% gleich.

F. *Steinkohle vom ersten Pechkohlenflötze von Oberhohendorf.*

Es besitzt diese Steinkohle durchaus das Ansehen und die Eigenschaften einer vollkommenen Pechkohle. Flach- und grossmuschliger Bruch, verbunden mit lebhaftem Glanze, eine sammetschwarze Farbe im Stücke und eine dunkelbraune als

feingeriebenes Pulver, dabei eine mehr oder weniger regelmässige Zerklüftung sind die wesentlichsten äusseren Merkmale.

Das obere oder erste Pechkohlenflötz besitzt eine Mächtigkeit von 3 Ellen.

Bei der technisch-chemischen Untersuchung lieferte sie folgende Resultate.

1) Das Coaksausbringen aus Stücken dieser Kohle war verschieden von dem aus dem Pulver derselben erhaltenen; ersteres betrug 53,6%; letzteres 50,7%, so dass der mittlere Coaksgehalt zu 52,15% anzunehmen ist.

Die Coaks besitzen ein vollkommen geflossenes, zusammengebackenes und aufgeblähtes Ansehen, überhaupt haben sie alle Eigenschaften, die einen ausgezeichnet guten Coak charakterisiren.

2) Der Aschengehalt dieser ausgezeichneten Steinkohle beträgt nur 1,1%.

3) Die Asche ist röthlich-braun von Farbe und enthält ungefähr folgende Bestandtheile:

44	Kieselthon
25	Kalkerde
31	Eisenoxyd
100.	

4)	Es ist die Menge der flüchtigen Bestandtheile	46,85
	der Kohle	52,05
	der Asche	1,10
		10000.

5) Der Aschengehalt der Coaks beträgt 2,1%.

6) Die rohe Steinkohle enthält 0,430% Schwefel und daher

7) 0,792% Schwefelkies.

8) Im Coak bleiben 0,204% Schwefel zurück.

9) Die durch 1 Gr. der rohen Steinkohle reducirte Bleimenge beträgt 25,850 Gr,

10) davon wurden 17,357 Gr. durch den Kohlengehalt und

11) 8,493 Gr. durch die flüchtigen Bestandtheile reducirt.

12) Dem Wärmeeffecte der flüchtigen Substanz entsprechen 24,98% reiner Kohle, und sonach ist

13) Die Leistung der rohen Steinkohle gleich der eines Kohlenäquivalentes von 76,03%.

G. *Steinkohle vom zweiten Pechkohlenflötze von Bockwa und Oberhohendorf.*

Das äussere Ansehen dieser Kohle ist ganz das der so

eben beschriebenen vom ersten Pechkohlenflötze, und auch die innere Beschaffenheit ist nur wenig abweichend.

1) Durch die Vercoakung der Stücke erhielt ich 55,00% Coaks, aus dem Pulver 52,83, so dass das durchschnittliche Coaksausbringen 53,91% beträgt.

Die erhaltenen Coaks sind von der nämlichen Qualität als die Coaks der Kohle vom obern Pechkohlenflötze.

2) Der Aschengehalt der rohen Steinkohle beträgt ,316%.

3) Die Asche ist von röthlich-weisser Farbe, locker und flockig, ihre ungefähre Zusammensetzung ist folgende:

73	Kieselthon
18	Eisenoxyd
9	Kalk
100.	

4) Nach Abzug der Asche ist der Kohlengehalt = 50,75,
der Gehalt an flüchtigen Substanzen 46,09
wozu noch der Aschegehalt 3,16
100,00

zu rechnen ist, um die Zusammensetzung der Steinkohle darzustellen.

5) Die Menge der Asche im Coak beträgt 5,86%.

6) Die rohe Steinkohle enthält 0,221% Schwefel.

7) Der Gehalt an Schwefelkies beträgt demnach 0,425 und

8) der Schwefelgehalt im Coak wäre 0,102%.

9) Es reducirt 1 Gr. der rohen Steinkohle 26,610 Gr. Blei aus der Glätte,

10) der reine Kohlengehalt aber kann nur die Reduction von 17,255 Gr. bewirken; daher wird

11) der durch die flüchtigen Substanzen reducirte Theil des erhaltenen Bleies 9,355 Gr. betragen.

12) Diese Reductionsfähigkeit entspricht einem Kohlenäquivalent von 27,50%, und demnach ist

13) Der Wärmeeffect der rohen Steinkohle gleich dem eines reinen Kohlengehaltes von 78,35%.

H. *Steinkohle vom dritten Pechkohlenflötze zu Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Steinkohle des dritten Pechkohlenflötzes ist ebenfalls eine vollkommen charakeristische Pechkohle.

Sie ist durch horizontale Zerklüftung in dünne Schichten von ½ bis 1 Zoll Stärke abgetheilt und enthält auf einigen dieser Trennung sebenen dünne Lagen von Faserkohle. Die durchschnittliche Mächtigkeit des dritten Pechkohlenflötzes beträgt 2 Ellen.

1) Aus den Stücken erhielt ich 53,10% Coaks, aus dem Pulver 53,08%; der mittlere Coaksgehalt ist demnach 53,09%.

Die Coaks sind etwas aufgeschwollen und von der Qualität der aus den früher abgehandelten Pechkohlen dargestellten Coaks.

2) Der Aschengehalt der rohen Steinkohle beträgt 2,13%.

3) Die Zusammensetzung der Asche ist folgende:

76 Kieselthon
10 Eisenoxyd
14 Kalk
100.

Die Farbe der Asche ist röthlich-gelb; sie ist sehr leicht und flockig.

4) Die Zusammensetzung der Steinkohle ergiebt sich aus Obigem folgendermaassen:

50,96 Kohle
46,91 flüchtige Substanzen
2,13 Asche
100,00.

5) Im Coak würde der Aschengehalt 4,01% betragen.

6) Der Schwefelgehalt der rohen Steinkohle beträgt nur 0,184% und es ergiebt sich

7) daraus der Schwefelkiesgehalt derselben zu 0,339%.

8) In den Coaks würden 0,086% Schwefel zurückbleiben.

9) Ferner werden aus Glätte durch 1 Gr. roher Steinkohle 26,700 Gr. Blei reducirt.

10) Der wahre Kohlegehalt von 1 Gr. der Steinkohle würde aber nur 17,326 Gr. Blei zu reduciren im Stande sein; es müssen daher

11) 9,374 Gr. Blei ihre Reduction der Wirkung der flüchtigen Substanzen verdanken, und dieser Wirkung entspricht

12) ein Kohlenäquivalent von 27,57%.

13) Die Leistung der rohen Steinkohle würde daher durch 78,53% reiner Kohle vertreten werden.

I. *Steinkohle vom Scherbenkohlenflötze zu Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Scherbenkohle ist eine Pechkohle, welche eine ziemlich regelmässige rhomboïdalische Zerklüftung zeigt. — Ihr Ansehen auf dem frischen Bruche ist sammetschwarz, muschlig, lebhaft glänzend. Auf den Klüften finden sich dünne Lagen von Kalkspath ein.

Die Qualität eines der vorliegenden Handstücke zeigt jedoch einige Verschiedenheit; es findet sich nämlich an einem Exemplare eine Zusammensetzung ein, nach welcher das Stück aus alternirenden Lagen von Pechkohle und Blätterkohle besteht; erstere lebhaft, letztere nur sehr wenig glänzend.

Faserkohle ist nicht bemerkbar.

Das Scherbenflötz ist $2\frac{1}{2}$ Ellen mächtig.

1) Die Scherbenkohle liefert bei der Vercoakung in Stükken 55,15%, bei der im Pulver 51,91% Coaks; so dass das arithmetische Mittel einen darstellbaren Coaksgehalt von 53,53% giebt.

Die Coaks, welche in beiden Fällen erhalten wurden, sind von ausgezeichneter Qualität und besitzen alle Eigenschaften, welche nur erforderlich sind, um allen Anforderungen zu genügen.

2) Die Scherbenkohle enthält 2,0% Asche.

3) Diese ist röthlich gefärbt und besteht ungefähr aus:

61	Kieselthon
12	Kalkerde
27	Eisenoxyd
100.	

4) Die Menge der flüchtigen Bestandtheile ist

	46,47%
der Kohle	51,53 „
der Asche	2,00 „
	100,00.

5) Es enthalten die Coaks der Scherbenkohle 3,73% Asche.

6) Sehr gering ist ebenfalls der Schwefelgehalt diese Steinkohle; er beträgt 0,206%.

7) Sie enthält demnach 0,379% Schwefelkies, und in den Coaks bleiben

8) 0,095% Schwefel zurück.

9) Was die Reductionsfähigkeit der Scherbenkohle betrifft, so erhielt ich durch 1 Gr. derselben 25,765 Gr. Blei;

10) der reine Kohlengehalt konnte aber nur 17,357 Gr. reducirte haben, und es sind daher

11) 8,408 Gr. des Metalles durch die flüchtigen Substanzen zur Reduction gelangt.

12) Diese Reductionsfähigkeit der flüchtigen Substanzen entspricht der Wirkung eines Aequivalentes von 24,7% reiner Kohle, und es ist daher

13) Der Wärmeeffect oder das Heizungsvermögen der rohen Scherbenkohle mit der Leistung von 75,75% reiner Kohle zu vergleichen.

K. *Steinkohle vom Lehkohlenflötz von Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Lehkohle von Bockwa und Oberhohendorf ist der Scherbenkohle dem Ansehen nach sehr ähnlich. Auch in ihr finden sich Lagen von Blätterkohle mit Pechkohle abwechselnd ein; jedoch dürfte die Pechkohle der vorwaltende Bestandtheil sein. Auch bei der Lehkohle sind die Kluftflächen hie und da mit äusserst dünnen Lagen von Kalkspath bedeckt. Auch ist in dieser Lehkohle ein wenig Faserkohle mit eingeschichtet. — Das aufgeriebene Pulver ist dunkelbraun.

Das Lehkohlenflötz ist durchschnittlich 2¾ Elle mächtig.

1) Die Vercoakung einzelner Stücke der Lehkohle gab ein Coaksausbringen von 51,10%, das Pulver gab 51,50% so dass demnach ein mittlerer Coaksgehalt von 51,3% anzunehmen ist.

Die Coaks waren durchaus von der Beschaffenheit der aus der so eben beschriebenen Scherbenkohle dargestellten.

2) Der Aschengehalt der Lehkohle beträgt 1,6%.

3) Die Asche war fast ganz weiss, flockig und von folgender Zusammensetzung:

74	Kieselthon
9	Eisenoxyd
17	Kalkerde
100.	

4) Der reine Kohlengehalt, die flüchtigen Substanzen und die Asche bilden die Lehkohle in folgenden Verhältnissen:

49,70 Kohle
48,70 flüchtige Substanzen
1,60 Asche
100,00.

5) In den Coaks steigt der Aschengehalt bis auf 3,11%.

6) Die Lehkohle enthält in ihrer Mischung 0,268% Schwefel, oder

7) 0,499% Schwefelkies, und es ist

8) der Schwefelgehalt der Coaks bis zu 0,130% verringert anzunehmen.

9) 1 Gr. der rohen Lehkohle reducirt aus der Glätte 27,510 Gr. Blei.

10) 16,898 Gr. des erhaltenen Metalles wurden durch den reinen Kohlengehalt und

11) 10,612 Gr. durch die flüchtigen Bestandtheile der Lehkohle reducirt.

12) Ein Aequivalent reiner Kohle von 31,21 Gr. würde von derselben Wirkung sein als die flüchtigen Bestandtheile, und es lässt sich demnach

13) die Leistung der Lehkohle mit dem Wärmeeffect eines Aequivalentes reiner Kohle von 80,91% vergleichen.

L. *Steinkohle vom Zachkohlenflötz zu Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Zachkohle von Bockwa und Oberhohendorf dürfte vorzüglich zu den sogenannten Blätterkohlen zu zählen sein; nur hie und da findet sich eine schmale Schicht eigentlicher Pechkohle mit ein. Faserkohle kommt in einzelnen dünnen Lagen in derselben mit vor.

Das Zachkohlenflötz ist 1½ Elle mächtig.

1) Aus den Stücken, die ich der Vercoakung übergab, erhielt ich 53,35% Coaks, aus dem Pulver 54,91%, so dass das mittlere Coaksausbringen 53,63% betrug; die Coaks waren bis auf einen kleinen Gehalt mineralischer Holzkohle durchaus ohne Tadel und ganz von der Beschaffenheit der aus den Pechkohlen dargestellten.

2) Der Aschengehalt der Zachkohle von Bockwa und Oberhohendorf beträgt 2,6%.

3) Die Asche ist leicht, röthlich-braun gefärbt und besteht aus

43 Kieselthon
47 Eisenoxyd
10 Kalkerde
100.

4) Aus dem oben gefundenen Coaks- und Aschengehalt der Steinkohle ergiebt sich ihre Analyse folgender Gestalt:

51,03 Kohle
46,37 flüchtige Substanzen
2,60 Asche
100,00.

5) In den Coaks wird der Aschengehalt bis zu 4,84% concentrirt.

6) Die rohe Steinkohle enthält 0,740% Schwefel; diess giebt

7) 1,365% Schwefelkies; dieser ist auch in der Kohle selbst höchst fein eingesprengt wahrzunehmen.

8) In den Coaks würden 0,344% Schwefel zurückbleiben.

9) Es werden ferner durch 1 Gr. roher Kohle 26,715 Gr. Blei aus Glätte reducirt.

10) Der wahre Kohlengehalt brachte von dem erhaltenen Metall aber nur 17,350 Gr. zur Reduction; es wurden daher

11) die übrigen 9,365 Gr. durch die flüchtigen Bestandtheile reducirt.

12) Die flüchtigen Substanzen in der Steinkohle würden durch ein Aequivalent von 27,54% reiner Kohle ersetzt werden können, so dass

13) 79,88% reiner Kohle dieselbe Leistung haben als 100% der Zachkohle von Bockwa und Oberhohendorf.

M. *Steinkohle vom Schichtenkohlenflötze zu Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Schichtenkohle ist der Scherbenkohle in ihrem äussern Ansehen höchst ähnlich; auf ihren Klüften findet sich ein feiner weisser Letten ein, welcher auch den Aschengehalt bedeutend macht.

Die Mächtigkeit des Flötzes beträgt 3 Ellen.

An den mir vorliegenden Handstücken ist keine Faserkohle wahrzunehmen.

1) Das Ausbringen an Coaks beträgt bei der Vercoakung der Stücke 55,30%. Das Pulver giebt 55,66%, so dass das arithmetische Mittel das Coaksausbringen zu 55,48% herausstellt.

Die Coaks sind ganz von der Beschaffenheit der aus den Pechkohlen dargestellten; vollkommen geflossen, aufgebläht, gebacken, fest und dabei leicht und porös. Es ist an ihnen durchaus keine mineralische Holzkohle wahrzunehmen.

2) Der Aschengehalt der Schichtenkohle beträgt 7,1%.

3) Die Asche war übrigens gelblich-weiss von Farbe und flockig. Sie bestand aus:

73	Kieselthon
2	Kalkerde
18	Thonerde
7	Eisenoxyd
100.	

4) Die Kohle ist daher wesentlich von folgender Zusammensetzung:

48,38	Kohle
44,52	flüchtige Substanz
7,10	Asche
100,00.	

5) In den Coaks steigt der Aschengehalt bis auf 12,79%.

6) Der Schwefelgehalt der rohen Steinkohle beträgt 0,370%.

7) Dem entspricht ein Schwefelkiesgehalt von 0,682%.

8) In den Coaks beträgt der Rückstand des Schwefels 0,165%.

9) Aus der Glätte reducirt 1 Gr. der rohen Steinkohle 25,420 Gr. Blei.

10) Durch die 48,38% reiner Kohle wurden aber nur 16,449 Gr. reducirt.

11) Demnach kommen 8,971 Gr. des reducirten Metalles auf die flüchtigen Substanzen.

12) Den flüchtigen Substanzen entspricht ein Aequivalent reiner Kohle von 26,38%.

13) Der rohen Schichtenkohle entspricht ein Aequivalent reiner Kohle von 74,76%.

N. *Kohle vom Russkohlenflötz zu Bockwa und Oberhohendorf.*

Die Russkohle besteht aus abwechselnden Lagen von Pechkohle, Blätterkohle und Faserkohle. — Das Flötz selbst ist durchschnittlich 9 Ellen mächtig.

1) Die vercoakten Stücke geben ein Coaksausbringen von 57,15%, und das Pulver gab 57,08%, so dass das mittlere Coaksausbringen zu 57,11% anzunehmen ist.

Die Coaks hatten keinen andern Fehler als die bedeutende Beimengung der Faserkohle. Uebrigens waren sie geschmolzen und gebacken, zeigten metallischen Glanz, liessen jedoch keine Vermehrung des Volumens vermuthen.

2) Der Aschengehalt der Russkohle beträgt 8,1%.

3) Die Asche ist braunroth von Farbe, mehr pulverig als flockig und enthält

80,%	Eisenoxyd
18%	Kieselthon
2%	Kalkerde
100.	

4) Die Russkohle enthält demnach

49,01%	Kohle
42,89%	flüchtige Substanzen
8,10%	Asche.
100,00.	

5) In den Coaks steigt der Aschengehalt bis auf 14,19%.

6) Ferner enthält die Russkohle 1,042% Schwefel und daher

7) 1,920% Schwefelkies.

8) Im Coak bleiben 0,455% Schwefel zurück.

9) 1 Gr. der rohen Russkohle reducirt 25,380 Gr. Blei aus der Glätte.

10) Der reine Kohlegehalt derselben bewirkte die Reduction von 16,663 Gr. des erhaltenen Metalles.

11) Die flüchtigen Substanzen erzeugten daher 8,717 Gr. Metall aus der Glätte.

12) Der Leistung der flüchtigen Substanzen entspricht ein Kohlenäquivalent von 25,64%, so dass

13) die Leistung der rohen Russkohle durch 74,65% reinen Kohlenstoffs ersetzt werden würde.

Ehe ich zu den aus den so eben mitgetheilten Untersu-

chungen zu folgernden Schlüssen übergehe, erlaube ich mir zunächst die Resultate mitzutheilen, die ich bei der technisch-chemischen Bearbeitung einer Steinkohle von Seraing und einer von Eschweiler bei Aachen erhielt, so wie einige Resultate verschiedener anderer Steinkohlen-Untersuchungen, um vergleichende Erörterungen über die Zwickauer Steinkohlen mit andern anstellen zu können.

Die untersuchte Steinkohle von Seraing bei Lüttich dürfte wohl, oryktognostisch betrachtet, eine zwischen der Blätterkohle und der Pechkohle mitten inne stehende Varietät sein. — Sie liefert ein durchschnittliches Coaksausbringen von 79,64% und ist folgendermaassen zusammengesetzt:

78,24 Kohle
20,36 flüchtige Bestandtheile
1,40 Asche
100,00.

Die Coaks sind äusserst aufgebläht, leicht und nicht sonderlich fest; man kann an ihnen durchaus nicht unterscheiden, dass sie aus einzelnen Stücken gewonnen wurden, so vollkommen ist das Zusammenschmelzen erfolgt. Die Asche im Coak beträgt 1,75%.

Es sind der Steinkohle 0,09% Schwefelkies beigemengt, welche 0,049% Schwefel enthalten. In den Coaks bleiben nur 0,015 Schwefel zurück. 1 Gr. dieser Steinkohle von Seraing reducirt 30,540 Gr. Blei aus der Glätte; davon sind 26,591 Gr. auf Rechnung des Kohlengehaltes und 3,949 Gr. auf Rechnung der flüchtigen Substanzen zu bringen; es würde dem zufolge der Wärmeeffect dieser Steinkohle der eines Aequivalentes von 89,85% reiner Kohle sein.

Noch ausgezeichneter ist die zweite ausländische Kohle, welche ich untersuchte, die von Eschweiler bei Aachen. Auch diese Steinkohle dürfte zu den Blätterkohlen zu zählen sein; sie ist höchst fein zerklüftet und daher von lockerem Zusammenhange, und enthält etwas mineralische Holzkohle.

Es giebt diese Steinkohle von Eschweiler 81,99% des ausgezeichnetsten Coaks, der sich besonders durch den Grad seines Aufgeschwollenseins auszeichnet.

Diese Steinkohle hinterlässt 1,6% Asche und ist daher von folgender Zusammensetzung:

80,39 Kohle
18,01 flüchtige Bestandtheile
1,60 Asche

100,00.

Die Coaks enthielten 1,95% Asche.

Der Schwefelgehalt der Steinkohle beträgt, obgleich man die eingesprengten Kiese hie und da wahrnimmt, nicht mehr als 0,05%, daher enthält sie 0,092% Schwefelkies, und dem Coak würden nur 0,014% Schwefel beigemengt sein.

Die Reductionsversuche, mittelst Bleiglätte angestellt, lehrten, dass 1 Gr. der Steinkohle von Eschweiler 31,500 Gr. Blei zu reduciren vermag. 27,332 Gr. verdanken ihre Reduction der Leistung des Kohlegehaltes, und 4,168 Gr. den flüchtigen Bestandtheilen, und es leistet diese Steinkohle demnach eben so viel als 92,66% reiner Kohle.

Es findet sich in dem *Handbuche der Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe von Dumas 1r Bd., Seite 608* ebenfalls eine Analyse der „weichen Blätterkohle von Eschweiler, Herrschaft Aix-la-Chapelle", welche einen Gehalt von 81,06% Coaks, von blasiger und sehr aufgeschwollener Natur, angiebt. Ferner erwähnt Karsten in seinem *„Handbuche der Eisenhüttenkunde" 2r Bd., Seite 297*, in der daselbst befindlichen Tabelle, dreier Steinkohlen von Eschweiler, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur wenig von der von mir untersuchten Varietät abweichen; sie enthalten einmal 80% Coaks und 1,3% Asche, das andere Mal 84,5% Coaks und 3,25 Asche und drittens 81,5% Coaks und 1,17 Asche.

Diese Steinkohle von Eschweiler gehört sonach zu den kohlenstoffreichsten Steinkohlen, welche überhaupt vorkommen.

In den beiden angeführten Werken an denselben Stellen wird ferner einer Cannel-Kohle erwähnt, in der Karsten 51% Coaks und 0,5% Asche und Dumas 51,32% Coaks angeben.

Die Steinkohle aus dem Plauen'schen Grunde bei Dresden (gute Schichte) enthält nach Karsten 68,7% Coaks, 27,7% Asche so dass der reine Kohlegehalt nur 41% betragen würde, woraus denn hervorgeht, dass die Steinkohlen von Dresden hinsichtlich ihres geringen Kohle- und bedeutenden Aschengehaltes das entgegengesetzte Extrem bilden, als die Steinkohlen von Eschweiler. Ferner führe ich noch zwei Backkohlen von

„Friedrich“ zu Zwada und von der „Sackgrube“ zu Czernitz in Oberschlesien an, welche hinsichtlich ihres Coaks- und Aschengehaltes den Zwickauer Steinkohlen nahe stehen. Erstere enthält 60% Coaks und 2,1% Asche, letztere 58,5% Coaks und 5,8% Asche, so dass die wahren Kohlengehalte dieser beiden Sorten 57,9% und 52,7% betragen.

Regnault in den *„Annales des mines, troisième série, tome XII. IV. livraison de 1837, p. 161“* führt unter andern auch eine Steinkohle von Lavaysse bei Décazeville an, welche

5,1	Asche
54,9	Kohle
40,0	flüchtige Substanzen
100,0	

enthält.

Diese Kohle besitzt mithin eine sehr ähnliche Zusammensetzung, als die Steinkohlen der Zwickauer Gegend.

In der *praktischen Eisenhüttenkunde von Le Blanc und Walther 1r Theil Seite 39* findet sich über den Schwefelgehalt der Coaks Folgendes:

„Analysen, die Herr Gauthier de Claubry sehr sorgfältig „mit Steinkohlen von St. Etienne und Rive-de-Gier, im Loire-„Departement, angestellt hat, haben gezeigt, dass die in den „Coaks zurückbleibende Schwefelmenge 2,56 bis 6,46% dem „Gewicht nach betragen könne und dass sie bei den meisten „Steinkohlen 3,92 bis 4,64% betragen.“

„Man ersieht aus diesen Resultaten, wie wichtig es ist, „keine zu kiesigen Steinkohlen anzuwenden.

Es sei mir nun gestattet, einige allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften der Zwickauer Steinkohlen, über ihren Werth als Brennmaterial zu Eisenhüttenprocessen und über die relativen Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Flötze ihrer Qualität nach zu einander stehen, anzustellen. Zunächst muss uns die grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der dreizehn verschiedenen Steinkohlenarten, welche in der Gegend von Zwickau gefördert werden, auffallen. — Es ist gewiss interessant zu sehen, wie das Coaksausbringen zwischen 51,3% bis zu 57,38%, also in einem Spielraum von nur 6% schwankt; wie ferner der Aschengehalt sich von 1,1% bis 8,1% erhebt, und wenn diese Differenz auch nicht unbedeutend ist,

so wird sie es doch, so wie man die hohen Aschengehalte der Oberhohendorfer Russ- und Schichtenkohlenflötze und des Planitzer Lehkohlflötzes (welche ohnehin von den erdigen Einlagerungen auf den Schichtungs- und Spaltungsklüften herrühren) nicht mit in Rechnung bringt. Es schwankt dann der Aschengehalt der Kohlen von den übrigen 10 Flötzen nur von 1,1% bis zu 3,16, also innerhalb der Grenzen von ungefähr 2%.

Eine auffallende und merkwürdige Erscheinung ist die, dass die Steinkohlen von Planitz im Allgemeinen ein höheres Coksausbringen gaben als die von Bockwa und Oberhohendorf. Bei letzteren macht nur das Russkohlenflötz eine Ausnahme; dessen Coaksgehalt nämlich kommt dem der Planitzer Pechkohlen gleich; allein es dürfte der Grund dieser Erscheinung vorzüglich mit in den 16% der Asche des Russkohlencoaks zu suchen sein. Uebrigens schwankt der Coaksgehalt der Planitzer Steinkohlen von 54,75 bis 57,38, der der Oberhohendorfer und Bockwaer von 51,30 bis 55,48% (excl. der 57,11% Coaks der Russkohle). Hinsichtlich der Aschen- und Schwefelgehalte besteht durchaus eine zufällige Verschiedenheit.

Nächst der grossen Gleichförmigkeit in der Zusammensezzung der Kohlen des in Rede stehenden Steinkohlengebirges ist aber diese Zusammensetzung selbst höchst merkwürdig, nach welcher die Zwickauer Steinkohlen im Allgemeinen als *sehr bitumenreiche und daher kohlenarme Backkohlen mit sehr geringen Aschengehalten* zu betrachten sind.

In der That ist der Kohlengehalt der Zwickauer Steinkohlen geringer als der der meisten übrigen in Europa bekannten Backkohlen*); allein wer würde diess für eine tadelnswerthe Eigenschaft an den Steinkohlen erklären, die zu Eisenhüttenprocessen angewendet werden sollen? Je weniger Coaks und Asche die Steinkohlen enthalten, um so mehr enthalten sie flammende Bestandtheile, was ein unumgänglich nöthiges Erforderniss ist, so wie es sich um den Betrieb von Puddlings- oder andern Flammenöfen handelt. Welche vortreffliche Wirkung müssen nicht die Planitzer und die Oberhohendorfer Pechkohlen bei ihrer Anwendung zum Puddeln und zu jeder Art der Rostfeuerung leisten, die bei der wenigen Asche, den vielen flammen-

*) Man sehe Karsten's oben angeführtes Werk. Bd. 2, S. 297.

den Bestandtheilen und dem Schwefel nur in höchst geringer Menge, in der That nichts zu wünschen übrig lassen, um sie roh zur Flammmenöfenfeuerung zu verwenden.

Von welcher ausgezeichneten Qualität sind aber auch ferner die Coaks der meisten Flötze?

Um ganz vorwurfsfrei zu Werke zu gehen, will ich annehmen, dass die Coaks der Russkohlenflötze, ihres zu bedeutenden Gehaltes an mineralischer Holzkohle wegen, unbrauchbar seien, selbst wenn man sie in geringer Menge als Zusatz zu den übrigen Coaks von tadellosen Eigenschaften anwenden wollte; dann bleiben aber immer noch die Coaks der übrigen 11 Flötze zum Betriebe der Hohöfen disponibel. Mit vollem Rechte hat die Cannelcoal ihren ausgezeichneten Ruf als anwendbar zu jeglichem technischen Zwecke erlangt, und dennoch giebt sie eben auch nicht mehr als 51% Coaksausbringen.

Die oben erwähnte Steinkohle von Lavaysse bei Décazeville wird vercoakt zum Hohofenbetrieb und roh zu jeder Flammenofenfeuerung auf den Eisenhütten-Etablissements zu Décazeville mit bestem Erfolge verwendet, obgleich sie auch nicht mehr als 54,9% Kohle enthält.

Was den Aschengehalt der Zwickauer Steinkohlen betrifft, so legt derselbe ihrer Anwendbarkeit zum Hohofenbetrieb durchaus keine Schwierigkeiten in den Weg. Karsten nimmt an, dass ein Coak von 5% Asche allenfalls noch zum Hohofenbetrieb anwendbar sei. Le Blanc und Walter halten aber diese Grenze für zu beschränkt und führen die Erfahrung an, „dass die von sehr guten englischen Steinkohlen herrühren„den Coaks, wie z. B. die Dudley-Merthyr-Tidvil und Coal„brok-dale, 6,32 bis 7,13% Asche hinterlassen, und dennoch „seien die damit gespeisten Hohöfen in sehr gutem Betriebe „und liefern ein sehr vortreffliches Roheisen;“ sie führen ferner an „dass die Hohöfen zu Vienne im Isère- und zu Lavoulte im „Ardèche-Departement nie mit andern Coaks betrieben werden „als mit solchen, die wenigstens 7,5% Asche hinterlassen, und „sehr häufig beträgt dieses Verhältniss bis 12 und 13%, ohne dass „der Gang der Hohöfen dadurch behindert oder die Qualität des „Roheisens verändert worden wäre.“

Vorausgesetzt, dass die Steinkohlen der drei Flötze, die sich durch bedeutenderen Aschengehalt auszeichnen (des Leh-

kohlenflötzes von Planitz und des Schichten- und Russkohlenflötzes von Bockwa und Oberhohendorf) nicht zur Vercoakung angewendet würden, so gäben die andern 10 Flötze Coak, dessen mittlerer Aschengehalt nur 3,764% betragen würde, und man könnte demnach selbst den strengen Anforderungen Karsten's, welcher 5% Aschengehalt als ein Maximum für anwendbaren Coak annimmt, vollkommen Genüge leisten.

Entscheidend ist ferner für die Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit der Coaks der Schwefelgehalt derselben, und ich beziehe mich hier abermals auf die oben angeführten Resultate des Herrn Gauthier de Claubry, welcher in den Coaks von St. Etienne und Rive-de-Gier 2,56 bis 6,46% Schwefel gefunden haben will. Diese Coaks werden aber zum Betriebe einer bedeutenden Anzahl Hohöfen angewendet, weche alle das beste Roheisen liefern.

Wenn ich nun auch bei dieser Angabe einige Zweifel an ihrer Richtigkeit nicht ganz unterdrücken kann, da in der That ein Schwefelgehalt von mehr als 6% in anwendbaren Coaks mir nicht denkbar ist, so dient sie doch wenigstens dazu, in mir die Ueberzeugung noch mehr zu befestigen, dass der unbedeutende Schwefelgehalt in den aus den Zwickauer Steinkohlen dargestellten Coaks auf keinen Fall auch nur den geringsten nachtheiligen Einfluss auf die Qualität des Roheisens, bei richtiger Führung des Ofenganges, bei der ohnehin der grösste Theil des Schwefelgehaltes der Beschickung, wenn Kalk vorhanden ist, als Schwefelcalcium in die Schlacke gehen muss, haben kann.

Mit Nichtberücksichtigung der drei zu aschenreichen Flötze würde der mittlere Schwefelgehalt der Coaks der andern Steinkohlenarten nur 0,109% betragen; und selbst wenn die Coaks der erden- und zugleich auch schwefelreicheren Kohlen mit in Rechnung gebracht werden, steigt das arithmetische Mittel des Schwefelgehaltes der sämmtlichen Coaks nur bis auf 0,219%.

XLVIII.

Untersuchung über die Harze des Torfes.

Von

J. G. MULDER. *)

(Vom Verfasser mitgetheilt aus den *Bullet. de Néerl. 1839 p. 142.*)

Seit langer Zeit schon weiss man, dass sich in dem Torfe Harze befinden. Gewöhnlich nimmt man auch noch Wachs und ein bituminöses Harz darin an; indessen hat man auf das Studium dieser Substanzen bisher nicht die gehörige Sorgfalt verwendet.

Fragen über die Ungesundheit der Austrockung des Haarlemmer Sees **) haben mich veranlasst, die Stoffe, aus denen der Torf besteht, einer Untersuchung zu unterwerfen; diese Untersuchung hat mich vier Harze kennen gelehrt, welche sehr wohl von einander unterschieden und in dem Torfe aus dem niederen Terrain enthalten sind. Ich habe nicht die torfartige Substanz aus solchen Gegenden studirt, die nichts davon enthält, sondern meine Untersuchungen haben sich auf die Stoffe beschränkt, welche man aus dem *dichten friesischen Torf* abscheiden kann; der *leichte* friesische Torf enthält zwei andere Substanzen.

Abscheidung der Harze aus dem festen Torfe der tiefliegenden Gegenden.

Der dichte und feste Torf wird gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen und getrocknet. Mit Alkohol sodann gekocht, liefert er eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten graue Flocken absetzt. Der Torf wird mit kochendem Al-

*) Eine vorläufige Notiz wurde schon Journ. B. XVI. p. 495 gegeben.

**) J. v. Geuns hat über diesen Gegenstand eine sehr ausführliche Untersuchung angestellt: *Natuur - en geneeskundige beschouwingen van moerassen en moerasziekten, in verband met de vraag, of de droogmaking van het Haarlemmer-meer nadeelige gevolgen zal hebben voor de gezondheid der bewoners van nabygelegene plaatsen en de arbeiders aan het Meer. Met eene Kaart van het Haarlemmer-meer.*

Amsterdam, 1839 8. 294. pag.

(Die Red.)

kohol vollkommen erschöpft, getrocknet und mit reinem Steinöl ausgezogen, welches ein Harz auflöst, das wir *Deltaharz des Torfes* nennen wollen. Dieses trennt man von dem Steinöl durch Destillation im Wasserbade.

Die grauen Flocken, welche der Alkohol beim Erkalten abgesetzt hat, werden wiederholt durch kochenden Alkohol aufgenommen. Durch das Erkalten werden sie jedesmal ein wenig reiner, enthalten jedoch wahrscheinlich noch ein anderes Harz, und zwar ein elektro-negatives. Um sie vollständig von einander zu trennen, habe ich die grauen Flocken in heissem Alkohol gelöst und eine alkoholische Auflösung von Bleiessig hineingetropft. Der Theil des Harzes, welcher die beim Erkalten niederfallenden Flocken verunreinigte, vereinigt sich und hängt sich an die Wände des Gefässes an, während der heiss filtrirte Alkohol vollkommen weisse Flocken giebt: *Gammaharz*. Man nimmt dasselbe in Aether auf, worin es löslich ist. Der verdampfende Aether lässt es rein zurück.

Die braune alkoholische Lösung, welche beim Erkalten das Gammaharz gegeben hat, wird zur Trockne eingedampft und sodann mit Wasser ausgekocht. Auf der Oberfläche desselben sammelt sich ein schwarzes Harz an, welches mehrere Male mit Wasser erschöpft, getrocknet und in wenig Alkohol gelöst wird. Ein wenig Gammaharz bleibt dabei zurück, ohne sich zu lösen. Zu der erkaltenden Lösung setzt man eine alkoholische Lösung von Bleiessig. Es schlägt sich dabei ein Bleiresinat des *Alphaharzes* nieder. Das Bleisalz erscheint, indem es niederfällt, in der Gestalt graulicher Flocken. Beim Trocknen wird es vollkommen schwarz.

Die alkoholische Lösung wird von dem Bleiresinat abfiltrirt und mit Wasser gemengt. Es bilden sich graue Flocken, welche, getrocknet, eine gallengrüne Farbe annehmen. Ich nenne sie *Betaharz* des Torfes. Es hat aus der alkoholischen Flüssigkeit, die essigsaures Bleioxyd im Ueberschuss enthielt, kein Bleioxyd aufgenommen.

Wir haben also vier bestimmt verschiedene Harze, von denen das eine allein elektro-negativ ist, das *Alphaharz*. Die anderen sind indifferent. Ihre Eigenschaften sind folgende:

Eigenschaften.

Das *Alphaharz* wurde nur in Verbindung mit dem Bleioxyde untersucht, von dem die Essigsäure und andere schwache Säuren es nicht trennen, während stärkere Säuren es dabei zugleich zersetzen. Die Bleiverbindung ist schwarz, brüchig und leicht zu pulvern. Seine Oberfläche ist glänzend. Es ist schwerer als Wasser, ohne Geschmack und Geruch; brennt mit Flamme. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, mehr oder weniger löslich in kochendem Alkohol und Aether. Aus dem Alkohol setzt es sich beim Erkalten als graues Pulver ab. Kaustisches Kali scheidet das Bleioxyd von dem Harze ab, indem es sich mit diesem verbindet; das Bleisalz schmilzt bei 155°.

Das *Betaharz* schmilzt bei 52° und zersetzt sich bei 250°. Es erscheint als eine durchscheinende, gallengrüne Substanz; haftet an den Fingern, schwimmt auf der Oberfläche des Wassers und ist darin unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, sowohl kaltem als kochendem, und in Aether.

Wir haben gesehen, dass es sich nicht mit Bleioxyd verbindet. Schwaches kaustisches Kali löst es nicht, selbst wenn es damit gekocht wird. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es nur sehr schwer. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Hülfe gelinder Wärme zu einer schön rothen Flüssigkeit auf, aus der Wasser graue Flocken niederschlägt.

Das *Gammaharz* ist dem Wachs sehr ähnlich. Es gehört indessen zu den Harzen, mit denen es alle Eigenschaften theilt. Ist es aus einer alkoholischen Lösung durch Erkalten der Flüssigkeit frisch gefällt, so bildet es weisse Flocken; indessen wird es, wenn es auch auf die eben angegebene Weise oft gereinigt worden ist, beim Trocknen ein wenig bräunlich. Kochen mit Wasser, Digestion mit Alkohol, Auflösung in Aether sind durchaus nicht im Stande, diese Farbe zu verändern. Es besitzt also eine etwas bräunliche Farbe, schmilzt bei 74°, lässt sich zwischen den Fingern leichter als das weisse Wachs in Stücke zerreiben und bildet, wenn es geschmolzen gewesen, beim Erkalten eine grosse Menge von Rissen. Es sinkt im Wasser unter, ist darin unlöslich, löslich in kochendem Alkohol und Aether; unlöslich in kaltem Alkohol. Schwache kaustische Kalilauge, mit der man es gelinde erwärmt, färbt es schön roth und löst es sodann; setzt man Essigsäure hinzu, so fallen graue

Flocken nieder, welche, nach gelindem Aufkochen, sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begeben und sich zu einem rothbraunen Harze vereinigen.

Die concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls bei gelinder Wärme zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser graue Flocken niederschlägt.

Das *Deltaharz* schmilzt bei 68°, ist von tief brauner Farbe, zerbrechlich, leichter als Wasser, unlöslich darin und in kochendem Alkohol, löslich in Aether und Steinöl, unlöslich und unveränderlich in einer kochenden Kalilösung. Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf, zersetzt es aber auch zugleich. Es besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, elektrisch zu werden; auch kann man nur schwierig Theilchen von demselben aus dem Gefässe entfernen, in dem man es geschmolzen hat.

Alle diese beschriebenen Harze brennen mit leuchtender Flamme und unter Absatz von viel Russ.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung der Harze aus dem dichten friesischen Torfe ist folgende:

Alpha. Das Bleisalz wurde verbrannt.

0,324 Gr. Substanz gaben:
0,064 Gr. Bleioxyd und Blei, enthaltend
0,044 Gr. Blei.

Diess beträgt 21,42% Bleioxyd.

0,300 Gr. Substanz gaben:
0,622 Gr. Kohlensäure und
0,211 Gr. Wasser.

Diess giebt:

	Gefunden.	At.		Berechn.
Kohlenstoff	57,33	50	3821,75	57,77
Wasserstoff	7,81	80	499,18	7,55
Sauerstoff	13,44	9	900,00	13,61
Bleioxyd	21,42	1	1394,50	21,07
			6615,43.	

In 21,07 Bleioxyd finden sich 1,5111 Sauerstoff; diess $\frac{1}{9}$ von 13,61. Das Harzatom wiegt 5116, nach der darin gefun-

denen Quantität des Bleioxydes. In hundert Theilen besteht dasselbe aus:

	At.	Ber.	
Kohlenstoff	50	73,20	
Wasserstoff	80	9,57	
Sauerstoff	9	17,23	Atg. 5220,93.

Nach diesen angeführten Versuchen finden sich 10 Atome des Radicals C_5H_8 in diesem Harze mit 9 At. Sauerstoff verbunden.

Beta. 0,510 Gr. dieses Harzes, wie die andern bei 100° C. getrocknet, gaben:

1,427 Gr. Kohlensäure
0,504 Gr. Wasser.

Um die Zusammensetzung dieses Harzes darzustellen, habe ich 9 At. Sauerstoff darin angenommen, wie auch in den anderen Harzen.

Man hat dann:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	77,37	77	77,21
Wasserstoff	10,98	134	10,97
Sauerstoff	11,65	9	11,82.

Gamma. 0,267 Gr. gaben:

0,764 Gr. Kohlensäure
0,287 Gr. Wasser.

Nimmt man den Sauerstoff als 9 Atome darin an, so hat man:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	79,12	104	79,32
Wasserstoff	11,94	188	11,70
Sauerstoff	8,94	9	8,98.

Delta. 0,203 gaben:

0,593 Gr. Kohlensäure
0,222 Gr. Wasser.

Der Sauerstoff, ebenfalls auf 9 Atome darin berechnet, giebt folgende Zusammensetzung:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	80,77	131	80,60
Wasserstoff	12,15	242	12,15
Sauerstoff	7,08	9	7,25.

Man sieht, dass die Rechnungen genau die Analysen wiedergeben.

Ziehen wir nun das elektro-negative Harz von den übrigen ab, so finden wir zwischen den drei elektro-indifferenten eine sehr merkwürdige Uebereinstimmung.

Beta.	C 77	H 134	O 9	
Weniger Alpha	50	80	9	
	27	54		$= 9 \times C_3 H_6$.
Gamma.	C 104	H 188	O 9	
Weniger Alpha	50	80	9	
	54	108		$= 18 \times C_3 H_6$.
Delta.	C 131	H 242	O 9	
Weniger Alpha.	50	80	9	
	81	162		$= 27 \times C_3 H_6$.

Es scheint mir, dass man aus diesem höchst einfachen Verhältnisse schliessen kann, dass die indifferenten Harze des Torfs wirklich Verbindungen sind von 1,2,3mal 9 ($C_3 H_6$) mit $C_{30} H_{80} O_9$, d. h. mit $10(C_5 H_8) + O_9$.

Es bleibt noch eine Frage zu lösen übrig: Sind die angeführten Harze während der Bildung des Torfs entstanden, oder sind sie, wenigstens das elektro-negative Harz, durch die Pflanzen gebildet, aus denen der Torf besteht?

In so weit ich Torfarten von völlig verschiedenen Gegenden untersucht habe, würde ich den Schluss ziehen, dass die Torfharze wirklich durch die Bildung des Torfs hervorgebracht werden und nicht durch die Reste der Pflanzen. Man weiss, wie viel völlig verschiedene Pflanzen zur Bildung des Torfs beitragen; anzunehmen, dass alle diese Pflanzen dieselben organischen Stoffe enthielten, würde ein offenbarer Widerspruch gegen die tägliche Erfahrung sein. Man findet nun in dem Torfe der niederen Gegenden, wenigstens hier in unserem Lande, immer dieselben Harze; dieselben können also nur Zersetzungsproducte der Bestandtheile von den verschiedenen Pflanzen im Torfe sein.

Harze des leichten Torfs der hochliegenden Gegenden.

Es giebt in einigen Gegenden des Landes, namentlich in Friesland, eine ganz vollkommen verschiedene Torfart, welche man *leichten friesischen Torf* nennt. Ohne Zweifel ist

er aus einer ganz anderen Bildung hervorgegangen, und völlig verschiedene Pflanzen haben unter gänzlich verschiedenen Umständen die Substanzen zu seiner Bildung geliefert. Er giebt nur 0,91% Asche, während der Torf der niedern Gegenden 3,80—14,25% liefert. Die Dichtigkeit des ersteren ist 0,460, die des letzteren 0,541 — 0,653. Die Farbe des leichten Torfes ist durchaus bräunlich, während die des anderen schwärzlichgrau ist.

Es würde sehr interessant sein, die Harze aus dem leichten Torfe auszuziehen, welchen man einige Fuss unter dem Niveau des Wassers findet, und sie mit denen des oben angeführten Torfes zu vergleichen, den man nur unter der Oberfläche der stehenden Wässer antrifft, wenigstens unter dem Niveau des Wassers auf dem Lande.

Bereitung.

Der leichte Torf wurde mit Wasser erschöpft, getrocknet und sodann mit Alkohol behandelt, welcher beim Erkalten graue Flocken fallen liess, welche durch Filtration entfernt wurden. Der erkaltete Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, auf dessen Oberfläche sich ein schwarzes Harz ansammelte, ganz wie bei der Behandlung des Torfes aus dem niedrigen Terrain. Dieses Harz wurde getrocknet und mit wenig kochendem Alkohol behandelt. Was im erkalteten Alkohol gelöst blieb, wurde eingedampft und bei 100° getrocknet.

Es war diess ein dem Alphaharz entsprechendes, jedoch nicht dasselbe. Ich nenne es vorläufig *Aphlaharz des Torfes*; Alpha umgekehrt, indem ich eine allgemeine, wohlgeordnete Nomenclatur der organischen Körper abwarte.

Der Alkohol, mit welchem der Torf behandelt worden war, hat während des Erkaltens ein Harz abgesetzt, welches dem *Gammaharz* oben analog ist. Wird es mehrmals in kochendem Alkohol aufgenommen, aus dem es sich beim Erkalten in Gestalt grauer Flocken absetzt, so erscheint es endlich in der Form weisser Flocken, welche sich indessen durch Trocknen und Schmelzen braun färben. Ich nenne dasselbe *Ammagharz des Torfes*, umgekehrt Gamma.

Man findet in dem leichten Torfe keine anderen Harze.

Steinöl zieht noch nach der Behandlung mit Alkohol eine kleine Menge des Ammagharzes aus, welches dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt.

Eigenschaften und Zusammensetzung.

Das *Aphlaharz* besitzt eine schwarze Farbe; es ist fest bei der gewöhnlichen Temperatur, aber ein wenig klebrig und schmilzt bei 55°. Es ist unlöslich in Alkohol, schwimmt auf dessen Oberfläche, löst sich in Alkohol, kaltem und kochendem Aether. Es ist wenig löslich in kaustischer Kalilauge. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Hülfe gelinder Wärme zu einer schönen rothen Flüssigkeit auf.

Wenn man das Aphlaharz in kaltem Alkohol löst und man fügt eine alkoholische Lösung von Bleiessig hinzu, so bildet sich ein flockiger grauer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein schwarzes Bleisalz darstellt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Harz weiter. Darin unterscheidet sich dasselbe von dem Alphaharze des tiefliegenden Torfes.

0,288 Gr. des Bleisalzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,080 Bleioxyd und Blei, welche 0,028 Blei enthielten. Diess beträgt 0,082 Gr. Bleioxyd und 0,206 Gr. Harz. Daraus ergiebt sich das Atomgewicht des Harzes 3503.

Dasselbe Harz, bei 100° getrocknet, gab folgende Resultate:

0,356 Gr. Substanz lieferte:

0,981 Gr. Kohlensäure,
0,327 - Wasser.

Also:

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	76,20	35	2675,23	75,89
Wasserstoff	10,21	56	349,43	9,92
Sauerstoff	13,59	5	500,00	14,19
			3504,66.	

Man kann die Zusammensetzung dieses Harzes durch $7(C_5H_8) + O_5$ darstellen.

Das *Ammagharz* ist bei der gewöhnlichen Temperatur zerbrechlich, schmilzt bei 74°, löst sich in Steinöl, Aether und einer grossen Quantität siedenden Alkohols, setzt sich jedoch beim Erkalten daraus wieder ab. Kaustische Kalilauge greift es weder an noch löst sie es auf; eine Eigenschaft, durch welche es sich von dem Gammaharze des Torfes unterscheidet.

Auch schwimmt es auf der Oberfläche des Wassers. Durch Reiben wird es nicht stark elektrisch. Salpetersäure zersetzt es sehr leicht bei der Temperatur der siedenden Säure. Schwefelsäure löst es mit Hülfe gelinder Wärme, während Wasser graue Flocken daraus fällt. Es besitzt also einige Eigenschaften des Gamma- und des Deltaharzes. Die Zusammensetzung ist jedoch von beiden verschieden und hält auch nicht die Mitte zwischen den beiden Harzen. Ich habe das Ammagharz, welches in kochendem Alkohol gelöst war, der Analyse unterworfen (I.) und ein anderes, welches durch Steinöl ausgezogen war (II. und III.). Die Zusammensetzung ist dieselbe.

I. 0,269 gaben 0,782 Kohlensäure 0,303 Wasser.
II. 0,264 — 0,771 — 0,300 —
III. 0,187 — 0,544 — 0,210 —

Wir haben also:

	I.	II.	III.	At.		Ber.
Kohlenstoff	80,38	80,76	80,44	90	6879,18	80,68
Wasserstoff	12,52	12,62	12,48	168	1048,26	12,29
Sauerstoff	7,10	6,62	7,08	6	600,00	7,03
					8527,44.	

Die Zusammensetzung kann dargestellt werden durch $6(C_5H_8 + O) + C_{60}H_{120}$.

Die Formel, welche ich hier angenommen habe, ist nicht willkührlich. Die concentrirte Schwefelsäure löst das Ammagharz auf, ohne es zu verändern. Wird Wasser hinzugefügt, so fällt eine Verbindung von Schwefelsäure mit Harz, welche man so lange wäscht, bis das Wasser rein durch das Filter läuft. Die noch feuchte Verbindung erscheint als graue Flocken. Noch unter der Temperatur des siedenden Wassers schmilzt sie zu einer schwarzen Masse. Die Salpetersäure zersetzt sie und Chlorbaryum fällt daraus 5,33% Schwefelsäure (0,150 gaben 0,024 schwefelsaure Baryterde).

0,208 gaben bei der Analyse 0,574 Kohlensäure, 0,223 Wasser. Daraus folgt:

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	76,30	90	6879,18	76,19
Wasserstoff	11,91	168	1048,26	11,61
Sauerstoff	6,46	6	600,00	6,65
Schwefelsäure	5,33	1	501,16	5,55
			9028,60.	

In 5,55 Schwefelsäure sind 3,325 Sauerstoff enthalten. Diess ist $= \frac{6,65}{2}$. In der Schwefelsäure sind 3 At. Sauerstoff enthalten, also in dem Ammagharz 6 At. Die Zusammensezzung des Harzes ist also wirklich $C_{90}H_{168}O_6$.

Wenn man die Harze der beiden Torfsorten vergleicht, so findet man zwei, welche das Radical C_5H_8 enthalten; jedoch in verschiedenen Oxydationsstufen. Diese beiden sind elektro-negativ; sie verbinden sich mit Bleioxyd im Verhältnisse der Sauerstoffatome, die sie enthalten.

Was die indifferenten Harze des Torfes betrifft, so scheint mir, dass man sie sehr gut betrachten kann als zusammengesetzt aus einem sauren Harze, einem Oxyde des Radicals C_5H_8, verbunden mit einem Doppeltkohlenwasserstoff, so dass in den indifferenten Harzen das negative Harz durch eine Basis gesättigt ist: Ursache der Indifferenz. Wenn die Basis vorwaltet, kann sich das Harz mit Säure verbinden.

Wahrscheinlich erklärt sich die Indifferenz anderer Harze auf ähnliche Weise.

LXIV.

Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung der Oppelsdorfer Schwefelkohle.

Von

APELT und SCHMID.

I. Auszug aus einem Berichte über das Vorkommen der Schwefelkohle in Oppelsdorf.

Von

Dr. E. F. APELT.

In dem südlichsten Theile der Oberlausitz, da, wo die Neisse aus den Thälern des Zeschken- und des Lausitzergebirges herausströmt, legt sich an das Urgebirge ein Braunkohlenlager an, welches mit wechselnder Mächtigkeit zu beiden Seiten der Neisse sich bis Muskau hinuntererstreckt. In Muskau selbst, in Olbersdorf, eine halbe Stunde von Zittau, und neuerdings noch näher an der Mündung der Gebirgsthäler bei Hartau, unweit der böhmischen Grenze, hat man in dasselbe ein-

geschlagen und es in Abbau genommen. Die Braunkohle zeigt sich dabei von verschiedener Beschaffenheit. Die Kohlen von Hartau sind fast durchgängig holzig und vorzüglich zum Brennen geeignet. In Olbersdorf dagegen finden sich bisweilen Schwefelkiese; die Kohle oxydirt schwach auf der Halde und scheint mit mehr erdigen Theilen imprägnirt zu sein, weshalb sie auch schon vorzugsweise als Düngemittel verkauft wird. In Muskau ist der Gehalt an Schwefelkiesen so bedeutend, dass der Ertrag der Alaun- und Vitriolwerke mit zu den vorzüglichsten Einkünften des Fürstenthums gehört.

2 Stunden von Zittau und von der Neisse gegen Morgen liegt das Dörfchen Oppelsdorf, zur Standesherrschaft Reibersdorf gehörig. Hier befindet sich das Schwefelkohlenlager. Hinter dem Dorfe läuft immer auf der böhmischen und sächsischen Grenze, fast in der Richtung von Nordwest nach Südost, ein Gebirgsrücken von Granit, welcher mit dem Hauptzuge des Lausitzergebirges einen ziemlich grossen stumpfen Winkel einschliesst. Seine beiden hervorragenden Kuppen heissen der Gikkelsberg und der Oppelsberg. Beinahe rechtwinklig auf diesem Gebirgskamm läuft von seiner Mitte aus ein kleines Flötztrappgebirge nach NO hin, mit basaltischen Bildungen auf seiner Höhe, und endigt sich in der Ebene mit einem nicht allzugrossen Bergkegel, welcher aus Grünsteinporphyr besteht. In der Gebirgsecke, wo das Flötztrappgebirge mit dem Urgebirge zusammenstösst, setzt das Schwefelkohlenlager auf und schiesst von da gerade von Süd nach Nord ein. Doch liegt das Ausstreichende des Lagers nicht auf der Seite des Flötzgebirges, sondern auf der Seite des Urgebirges. Auch möchte das Vorkommen von Kohlenlagern so ganz in der Nähe des Urgebirges in geognostischer Hinsicht der Beachtung werth sein. Nach meinen Messungen ist das Streichen des Lagers: Stunde 7,3¼ M. und das Fallen desselben 6°, 33′, 45″; seine mittlere Mächtigkeit beträgt 2 Ellen Leipziger oder Freiberger Maass.

Dieses Lager wurde vor nunmehr 30 Jahren entdeckt und alsbald der Bergbau begonnen. Proben der Ausbeute wurden nach Freiberg an Werner gesendet, und dieser gab der Kohle den Namen *Schwefelkohle*. Die Kohlen konnten anfänglich leicht gewonnen werden. Der erste Abbau war nur Tagebau, da die Kohle am Ausstreichenden gleich unmittelbar unter dem Ra-

sen lag; und bei dem geringen Fallen des Lagers konnte dieser eine lange Zeit fortgesetzt werden, ohne dass man befürchten durfte, in grosse Teufen zu kommen. So gewann gleich im Anfange das verderbliche System des Raubbaues die Oberhand. Später legte zwar der Entdecker des Lagers, Secretair Blume, ein Kunstgezeug an, allein die Anlage war fehlerhaft, und dieses Kunstgezeug leidet Mangel an Aufschlagewasser, so dass jetzt, wo der Tagebau erschöpft ist, fast die grössere Hälfte des Jahres die Gruben ersoffen dastehen. Unter diesen ungünstigen Umständen bauen die jetzigen Eigenthümer noch fort und sehen keine Möglichkeit vor sich, besonders dem letzten Uebelstande auszuweichen, da der Versuch, einen artesischen Brunnen zu erbohren, fehlschlug, und wegen des geringen Gefälles der Gegend kein Stollen angebracht werden kann, eine Dampfmaschine aber aufzusetzen zu kostspielig wäre.

Was nun die Ablagerungsverhältnisse selbst betrifft, so haben meine Bohrversuche folgende Resultate gegeben. Zunächst unter dem Rasen der Dammerde kommt eine dünne Lehmschicht, dann weisslicher schwerer Letten von verschiedener Mächtigkeit an verschiedenen Stellen. Diesem folgt meist eine dünne Schicht grobkörniger Wassersand, an einigen höher liegenden Stellen des Lagers ist diess jedoch sehr feinkörniger Flugsand, der, obschon im Ganzen ziemlich trocken, doch ähnlich einem Wasserstrahle sich in die Strecke ergoss, dem Bohren grosse Hindernisse in den Weg legte und nöthig machte, dass das Bohrloch sogleich wieder verstopft wurde. Dieses ganze Sandgeschiebe wechselt verhältnissmässig innerhalb sehr grosser Grenzen in seiner Mächtigkeit, legt sich daher öfters vor einem Ortsstoss vor und scheint so die untenliegenden Massen verdrückt zu haben. Unter diesem kommt dann fast regelmässig ein schwerer Letten, der in seiner Färbung einer solchen Gradation von Hell auf Dunkel folgt, dass wir aus den Graden seiner Helligkeit fast immer mit Sicherheit auf die Entfernung der Kohle schliessen konnten. Hat dieser nun ein bestimmtes Maximum von Schwärze erreicht, so heisst er der Einbruchsletten, und ihm folgt unmittelbar die Oberkohle, die aus grossen schiefrigen Platten besteht, die wenig Holzartiges erkennen lassen. Sie ist mit Rissen unregelmässig durchzogen, die öfters $\frac{1}{4}$ bis einen ganzen Zoll breit sind. Ihre Mächtigkeit ist $\frac{1}{2}$, öfters $\frac{3}{4}$, selten

1 Elle. Unter ihr liegt der sogenannte Zwischenletten, welcher ganz schwarz ist und dessen Mächtigkeit von einer halben bis zu einer ganzen Elle wächst. Dann kommt die Hauptkohle, von einer mehr holzigen Beschaffenheit, die auf dem Aushieb ein gebröckeltes Ansehen bekommt, keine Risse und Klüfte in ihrem Innern zeigt und in der sich auch keine Spur von den glatten tafelförmigen Platten der Oberkohle und deren schieferigem Gefüge findet. Ihre Mächtigkeit wechselt zwischen ½ Elle und 2 Ellen. Unter ihr liegt wieder schwarzer Letten von ¼—½ Elle Dicke, worauf dann die Unterkohle folgt, welche, da sie nur einige Zoll mächtig und von geringerer Dichtigkeit als die übrige Kohle ist, nur selten mit abgebaut wird. Die Unterlage des Ganzen ist dann wieder Letten. Aller dieser Letten ist so dicht und undurchlässig, dass er dem Wasser den Durchgang sperrt. Die Kohle selbst aber führt Wasser bei sich, und dieses bewegt sich vorzüglich auf den Rissen und Klüften der Oberkohle fort, eine geringere Menge desselben sickert auch auf dem Lager der Hauptkohle herunter. Diese Grundwasser setzen Eisenocker in Menge ab, und dieser legt sich in der Grube schaumartig an die Kohlen an. Diese Masse scheint schwefelsaures Eisenoxyd zu sein, denn in den zu Tage gehobenen Wassern kann kein Fisch oder Krebs leben; auch zerstörte es die eisernen Kolbenröhren in kurzer Zeit und die hölzernen färbte es bald schwarz.

Diese Bohrlöcher haben mich nie in eine grössere Tiefe als die von 30 Ellen geführt. Bei dem Versuche auf den artesischen Brunnen ist man bis zu einer Tiefe von circa 150 Ellen gelangt. Nach wechselnden Schichten von Thon, Lehm Sand und Letten wurde in einer Tiefe von 96 Ellen ein Braunkohlenlager von 15 Ellen Mächtigkeit angebohrt und bis zu einer Tiefe von 150 Ellen keine neuen unterirdischen Wasser mehr aufgeschlossen. Da mithin diese Braunkohle gänzlich trokken und dabei von durchgängig holziger Beschaffenheit ist, so würde sie ein vortreffliches Brennmaterial abgeben. Ich bemerke schliesslich hierbei noch diess, dass ich wegen des höchst unbedeutenden Nivillementsunterschiedes des Terrains die Teufen immer nur nach der Länge des Bohrgestänges ohne Reduction auf eine söhlige Ebene angegeben habe.

Die Schwefelkohle selbst nun ist in der Grube von so

zäher thoniger Beschaffenheit, dass man ihr mit Leichtigkeit durch das Messer allerlei Formen geben kann. Bringt man sie aber zu Tage, so zerfällt sie bald bei der Berührung in kleinere Stücken. Sie scheint ferner ein verschiedenes Verhalten zum Sauerstoffe zu haben. Denn die Kohle vom sogenannten vordern Bau, welcher auf der Seite des Urgebirges ganz in der Nähe des Dorfes liegt, oxydirt nur schwach und langsam an der atmosphärischen Luft, dagegen die Kohlen vom sogenannten hintern Bau, welcher auf der Seite des Flötztrappgebirges liegt und längs desselben sich hinzieht, rasch und stark oxydiren. Die ganze Halde ist hier oft an regnerigen Abenden, oder wenn nach Sonnenuntergang ein starker Thauniederschlag erfolgt, mit einem undurchdringlichen Dampfe bedeckt, welcher sich vorzüglich dicht über den Kohlen lagert, die Augen angreift und einen starken schwefligen Geruch hat. Den folgenden Morgen zeigt sich dann diese Kohle auf ihrer Oberfläche weiss und gelb ausgeschlagen. Diese Kohlen vom hintern Bau sind auch vorzüglich zur Selbstentzündung geneigt, welche gewöhnlich bei oder kurz nach Sonnenuntergang an der Abendseite erfolgt. Die Kohlen glimmen dabei wie brennender Torf so hell, und die Schlacken der so verbrannten Kohle sehen ziegelroth aus. Diese Brände werden durch schnelles Umschüren der Kohle bald gelöscht, und sie erfolgen desto eher, je höher die Kohlen auf einander aufgefahren sind, doch nie nach sehr heissen Sommer- oder kalten Wintertagen, sondern immer nur bei mässiger Temperatur der sie umgebenden Luft. Grubenbrände kommen nie vor in Oppelsdorf, wohingegen in den Braunkohlengruben zu Olbersdorf sich die Kohle in der Grube oft selbst entzündet, dagegen auf der Halde nie brennt.

Die Menge der vorkommenden ganzen Schwefelkiese ist nicht sehr beträchtlich. Auf 30,000 Kübel Kohlen (1 Kübel ungefähr gleich einem halben Dresdner Scheffel) kann man durchschnittlich etwa 12 Ctr. Schwefelkiese rechnen.

Blume glaubte bei der Auffindung der Kohlen, dieselben nicht besser als durch Anlegung von Alaun- und Vitriolsiederei benutzen zu können. Allein nachdem er einige 1000 Thaler nutzlos verkocht hatte, sah er sich genöthigt, diesen Gedanken wieder aufzugeben. Dann lagen die Kohlen fast 2 Jahre hindurch unbenutzt auf der Halde und das ganze Werk hatte bis

dahin noch gar nicht rentirt. Da kam ein Bauer der Umgegend auf den Gedanken, die Kohlen als Düngemittel auf Kleebrache zu versuchen. Der damalige nasse Jahrgang war besonders günstig dafür, und das Gerücht von der wunderbaren Wirkung der Kohle auf Kleebrachen verbreitete sich unter den thätigen Landwirthen jener Gegend mit überraschender Schnelligkeit. Blume, der ausgebreitete Bekanntschaften in Böhmen hatte, liess in deutscher und böhmischer Sprache Gebrauchsanweisungen drucken und reiste, damit versehen, in Böhmen herum. So wurden die Herrschaften von Sicharow, dem Fürsten Rohan gehörig, von Swigana und von Gost die ersten bedeutenderen Abnehmer. Besonders günstig für den Fortgang des Unternehmens war aber die Nähe der Stadt Reichenberg. Reichenberg, die grösste Stadt nach Prag in Böhmen, liegt kaum 5 Stunden von dem Werke entfernt. Auf seinen starken Getreidemärkten finden sich aus dem Innern Böhmens zahlreiche Verkäufer ein, welche öfters selbst bis von der mährischen Grenze herkommen. Da den Hauptverkehr auf diesen Märkten vorzüglich der Handel mit dem Auslande und namentlich der Lausitz bildet, so war es kein Wunder, dass bei der steigenden Berühmtheit, welche diese Kohlen in kurzer Zeit in Böhmen erlangten, die Verkäufer auf den Reichenberger Märkten nach Oppelsdorf herunter kamen und die Kohlen als Rückfracht luden. Durch einen 30jährigen Gebrauch und unter dem Schutze eines besonderen Aberglaubens sind sie jetzt den Böhmen unentbehrlich geworden. Diess zeigte sich für Oppelsdorf besonders günstig in der neuerdings durch den Grafen Harrach eröffneten Concurrenz zwischen dessen Gipsbergwerken in Schlesien und dem Kohlenwerke zu Oppelsdorf. Die Herrschaften in Böhmen kauften aus Bekanntschaft bei dem Grafen Harrach Gips, während ihre Unterthanen ununterbrochen Kohlen in Oppelsdorf holten. Jetzt hat eine mehrjährige Erfahrung die böhmischen Edelleute überzeugt, dass, wenn sie in der Feldcultur nicht hinter ihren Bauern zurückbleiben wollen, sie zu dem alten Systeme zurückkehren müssen.

Vor einigen Jahren kam der jetzige Eigenthümer des Werkes auf den Gedanken, den Einbruchs- und Zwischenletten, welcher bis dahin unbenutzt in der Grube liegen geblieben war, herausziehen zu lassen und als Düngemittel auf Kornstoppeln

anzuwenden. Das Resultat hat dabei seine Erwartungen noch übertroffen.

Aus alle dem bisher Gesagten geht hervor, dass sich das ganze Unternehmen bis daher noch gar keiner wissenschaftlichen Unterstützung zu erfreuen gehabt hat.

II. *Chemische Analyse der Oppelsdorfer Schwefelkohlen.*

Von

Dr. ERNST SCHMID in Jena.

A. Untersuchung der Kohle vom hintern Bau.

Diese Kohle hatte eine schwarzbraune matte Farbe, zeigte eine blättrige Structur und war sehr leicht zerreiblich. Die ganze Oberfläche war mit einer theils weissen, theils gelblichweissen Substanz überzogen.

Zur vorläufigen Prüfung wurde zuerst eine Probe in der untern Kugel einer unten und in der Mitte mit einer kugelförmigen Erweiterung versehenen Glasröhre erhitzt. Anfangs sammelte sich eine wasserhelle Flüssigkeit in der mittleren Kugel, die später eine milchweisse Trübung erlitt und Lakmuspapier stark röthete. Zugleich entwichen aus der Oeffnung Dämpfe, die nach Bitumen und schwefliger Säure rochen. Zuletzt wurde eine braune Flüssigkeit in ziemlicher Menge aus der Kohle ausgetrieben.

Eine zweite Probe wurde mit Wasser ausgelaugt. Das Wasser wurde davon dunkelgrün gefärbt, reagirte sauer und schmeckte zusammenziehend. Während des Erwärmens der Kohle mit dem Wasser verbreitete sich ein eigenthümlicher aromatischer (benzoëartiger) Geruch über dem Gefässe.

Diese Flüssigkeit wurde nun auf ihre Bestandtheile geprüft.

1) Kali und Ammoniak gaben einen grünlich-grauen Niederschlag, der sich nach und nach bräunte.

2) Blutlaugensalz eine blaue Fällung.

3) Schwefelwasserstoff erzeugte keine Fällung, Schwefelwasserstoffammoniak eine schwarze.

4) Nachdem die mit Kali übersättigte Flüssigkeit filtrirt worden war, gab das Filtrat mit Salmiak noch einen flockigen Niederschlag (Thonerde).

5) In der mit Ammoniak alkalisch gemachten und filtrir-

ten Flüssigkeit wurde durch Oxalsäure noch eine Trübung erzeugt (Kalkerde).

Diese beiden letzten Reactionen waren aber gegen die früheren (1. 2.) sehr unbedeutend.

6) Chlorbaryum erzeugte eine in Säuren unlösliche weisse Fällung (Schwerspath).

In der Flüssigkeit war also Eisenvitriol aufgelöst, dem geringe Mengen Gips und schwefelsaure Alaunerde beigemengt waren; ausserdem war durch die Wärme schon ein Theil des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz verwandelt worden.

Nach diesen Versuchen wurde die Analyse folgendermaassen begonnen.

A. *Bestimmung des hygroskopischen Wassers.*

5 Grammen der Kohle wurden gepulvert im Wasserbade, welches bis zum Sieden erwärmt war, behandelt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr ergab. Der Gewichtsverlust betrug alsdann 1,115 Gr.

B. *Bestimmung der in Wasser löslichen Theile.*

12 Loth gepulverte Kohle wurden mit Wasser ausgelaugt. Die Flüssigkeit, bis zur Trockne verdampft, gab 4 Loth $3\frac{3}{4}$ Quentch. wasserfreies Salz d. h. wasserleeren Eisenvitriol.

Der ungelöste Rückstand wog, möglichst getrocknet, 4 Loth 2 Quentch.

C. *Untersuchung dieses Rückstandes.*

1) Kali nahm eine sehr unbedeutende Menge Humussäure aus demselben auf, indem es damit eine braune Flüssigkeit bildete, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure einige braune Flokken absetzten.

2) Aether sowie absoluter Alkohol wurden ebenfalls in Berührung mit der Kohle braun gefärbt. Beim Abdampfen dieser Auflösungen bei gelinder Wärme hinterblieb ein braunes durchsichtiges Harz, welches eigenthümlich roch, ungefähr wie Assa foetida. Beim Stehenlassen an der Luft sowie auf Zusatz von Wasser schied sich das Harz in hellgelben Krümelchen ab. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, verflüchtigte es sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit dem erwähnten Geruch. Bei stärkerem Erhitzen brannte es mit hellleuchtender Flamme und hinterliess eine geringe Menge von Kohle.

3) Der Rückstand wurde nun noch auf unzersetzte Schwefelmetalle geprüft und deshalb ein Theil veräschert. Die Asche war aber sehr schwer von aller organischen Substanz zu befreien. Beim Glühen entwickelte sich sehr viel schweflige Säure und Bitumen.

2 Gramme gaben 0,555 rothbraune Asche; bei Behandlung mit Salzsäure blieben davon 0,340 Gr. unaufgelöst. Die Auflösung enthielt Eisenoxyd mit einer geringen Menge Alaunerde. Um daher Eisenoxyd rein zu erhalten, wurde die Flüssigkeit mit Kali übersättigt. Die Menge des gut ausgewaschenen und geglühten Niederschlags wog 0,200.

4) Endlich wurden 2 Grammen des Rückstandes mit Königswasser digerirt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren. Die saure Flüssigkeit erhielt eine intensiv purpurrothe Farbe; beim Verdünnen mit Wasser schieden sich hellgelbe Flocken ab, die, auf dem Filter gesammelt, sehr zusammensanken und beim Verbrennen des Filters denselben Geruch verbreiteten wie das durch Alkohol und Aether ausgezogene Harz.

Durch Chlorbaryum wurden 1,152 Gr. schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen. Diese enthalten 0,092 Gr. Schwefel. Da nun die oben abgeschiedenen 0,200 Gr. Eisenoxyd 0,069 Eisen entsprechen, und 0,069 Eisen 0,094 Schwefel brauchen, um damit Zweifachschwefeleisen zu bilden, so waren Eisen und Schwefel als Schwefelkies im Rückstand vorhanden.

Nach dieser Untersuchung enthält also die Kohle in 100 Theilen:

22,300 Wasser
41,145 wasserleeren Vitriol
6,375 Thon
3,221 Schwefelkies
26,959 organische Bestandtheile.

41,145% wasserleerer Vitriol geben 75,145% krystallisirten.

Diese sogenannte Schwefelkohle scheint durch Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxyds auf Braunkohle gebildet worden zu sein. Ob das in ihr enthaltene Harz (die organische Substanz) in der Braunkohle präexistirt habe oder in dem Reductionsprocesse jenes Salzes erst gebildet worden sei, wird durch Versuche ermittelt werden können.

B. *Untersuchung der Kohle vom vordern Bau.*

Diese Kohle zeigte nicht durchgängig gleiche Beschaffenheit. Die Farbe variirte von Schwarz bis Braun, matt bis fettglänzend, sie war härter als die vorige, zeigte theilweise deutliche Holzstructur und hatte mehr das Aussehen von Braunkohle.

Bei den vorläufigen Proben verhielt sich dieselbe der vorigen fast gleich. Der Gang der Untersuchung war daher auch ziemlich derselbe.

A. *Bestimmung des hygroskopischen Wassers.*

4 Loth Kohle wurden auf gleiche Weise behandelt wie die vorige und verloren $\frac{1}{2}$ Q. an Gewicht.

B. *Bestimmung des in Wasser auflöslichen Theils der Kohle.*

Das Auslaugen geschah unter denselben Nebenumständen und die Flüssigkeit war eben so zusammengesetzt wie bei der vorigen Kohle.

12 Loth Kohle gaben 2 Loth 2. Q. 12 Gr. wasserleeren Eisenvitriol. Für das Gewicht des trocknen Rückstandes blieben also 7 Loth 3 Q. 48 Gr.

C. *Untersuchung des Rückstandes.*

1) Kali nahm bedeutend mehr Humussäure auf als bei der vorigen.

2) Dagegen war die Menge des aufgelösten Harzes durch Aether oder Alkohol geringer, obgleich das Harz selbst keine Verschiedenheit zeigte.

3) Zur Bestimmung des Eisen- und Schwefelgehaltes wurden 10 Grammen mit dem doppelten Gewichte Salpeter verpufft. Die verpuffte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt. Der ungelöste Theil konnte aber nicht zur Bestimmung des Thons benutzt werden, da ein Theil desselben durch das Kalisalz aufgeschlossen war. Der Rückstand wurde daher mit Salzsäure bis zur Trockne verdampft und hierauf durch Wasser und Salzsäure das Eisenoxyd ausgezogen. Da die Auflösung auch Alaunerde enthielt, so wurde das Eisenoxyd wie vorhin durch Kali niedergeschlagen. Es betrug 0,768 Gr., welche also 0,533 Eisen enthalten.

Die wässerige Auflösung der verpufften Masse wurde angesäuert und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wog 4,540 Grammen; diese enthalten 0,626 Gr. Schwefel. So viel Schwefel braucht aber 0,528 Eisen, um damit Doppelschwefeleisen zu bilden. Auch in dieser Kohle war also Eisen und Schwefel zu Schwefelkies verbunden.

4) Zur Bestimmung des Thones wurden 10 Grammen des in Wasser Aufgelösten veräschert, was nur durch lange anhaltendes, scharfes Glühen erreicht wurde. Das Eisenoxyd wurde durch Salzsäure aus der Asche ausgezogen. Der Rückstand wog dann 2,049 Grammen.

Rechnen wir nun hier auf Procente, so enthielt diese Kohle nach der Untersuchung

12,500 hygroskopisches Wasser
19,166 wasserleeren Eisenvitriol
14,001 Thon
7,885 Schwefelkies
46,448 organische Substanzen.

19,166% wasserleerer Eisenvitriol giebt 35,237% krystallisirten.

C. *Untersuchung des Lettens.*

Dieser bläulich-graue Letten lieferte beim Auslaugen 2% wasserleeres Salz, welches aus Eisenvitriol, mit viel schwefelsaurer Alaunerde gemischt, bestand.

Der ausgelaugte Letten wurde durch das Glühen weiss, roch beim Glühen stark nach Bitumen und verlor 20,8% am Gewichte.

Kali löste eine sehr unbedeutende Menge Humussäure aus demselben auf.

LXV.

Ueber das Verhalten der Kalkerde zur Kieselerde und zur Kohlensäure in der Hitze.

Von

Dr. ALEXANDER PETZHOLDT.

(Aus einer nächstens erscheinenden Schrift des Verf. „*Erdkunde* etc.“ im Auszuge mitgetheilt.)

I.

Das Vorkommen von Verbindungen der Kohlensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden in der Masse der Erde, zusammen mit freier Kieselerde, scheint der Vorstellung von der Entstehung des Erdkörpers aus einer feurig flüssigen Masse zu widersprechen, wenn man die Eigenschaften berücksichtigt, welche die tägliche Erfahrung an ihnen kennen gelehrt hat. Denn nicht nur, dass einige von ihnen, namentlich die in so ungeheurer Menge vorkommende kohlensaure Kalkerde und Talkerde, durch blosse Hitze in unseren Kalköfen getrennt, also in Kohlensäure und Kalkerde oder Talkerde zerlegt werden können, scheint gegen die Annahme ihres Vorhandenseins zu jener Zeit, als alles noch glühend war, zu streiten, sondern es wird dieselbe scheinbar auch noch durch eine andere Beobachtung unzulässig, indem man durch Experimente alle Tage nachweisen kann, dass diese kohlensauren Verbindungen sich sämmtlich durch das Zusammenschmelzen mit Kieselerde in Silicate und freie Kohlensäure verwandeln lassen. Ja es sind diese Erfahrungen schon vielfältig als Waffen benutzt worden, womit man gegen diejenigen kämpfte, welche schon anderwärts der Erde feurigen Ursprung zu Theil werden liessen. Ich gedenke jedoch durch nachfolgende Betrachtungen einen weit geeigneteren Standpunct zu

gewinnen, von welchem aus dieser so wichtige Gegenstand beurtheilt werden muss, und es dürfte mir hier, wo es gilt, aussergewöhnliche Erscheinungen zu erklären, auch aus der Benutzung aussergewöhnlicher, nicht alltäglicher Erfahrungen billig kein Vorwurf erwachsen, selbst wenn diese Erfahrungen denen des gewöhnlichen täglichen Lebens widerstreiten.

Es ist zwar bekannt, dass die Kohlensäure sich leicht aus vielen ihrer Verbindungen mit Hülfe von Wärme austreiben lässt (wir haben diess an dem kohlensauren Kalk gesehen); allein verhindert man durch mechanischen Druck das Entweichen des Gases, so muss es dabei bleiben, und die Verbindung schmilzt, geräth in den feurig flüssigen Zustand. Hall stellte zuerst, Hutton's geologischer Hypothese zu Liebe, Versuche über die Wirkungen der Hitze bei angewandtem Drucke an, und die Resultate derselben wurden in *Gehlen's neuem allgemeinen Journal für Chemie Bd. V. pag. 287* mitgetheilt. Er sagt selbst: Meine Versuche zeigen, dass, wenn man verschiedene gepulverte Kalkarten, z. B. Kreide, Marmor, Muschelschalen, Kalkspath, in eine Porcellanröhre stampft, diese in Hüllen von hinlänglicher Festigkeit verschliesst und dann einer Temperatur von 21 bis 23° Wedgewood oder derjenigen, in welcher Silber schmilzt, aussetzt, der kohlensaure Kalk sehr beträchtlich schwindet und zu einer festen Masse zusammenbäckt, die in Hinsicht der Härte und des specifischen Gewichtes sich sehr dem gewöhnlichen Kalkstein nähert, bisweilen ihm ganz gleich ist. Oft hat diese Masse den glänzenden Bruch, die Halbdurchsichtigkeit, die Politurfähigkeit, überhaupt das Ansehen des Marmors. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man ein dichtes Stück Kreide auf gleiche Weise behandelt, und hat man den Kreidecylinder vorher in dem Canal des Wedgewood'schen Pyrometers gemessen, so findet man, dass das durch die Hitze erlittene Schwinden bei ihm um dreimal beträchtlicher ist als bei den Pyrometerstücken bei gleicher Temperatur; in manchen Fällen betrug die Volumenverminderung mehr als ein Drittheil. Die Dichtigkeit nahm unter gleichen Verhältnissen zu, und man konnte die Verminderung der Porosität sehr ausgezeichnet an dem Verhalten in Wasser bemerken: so hält die gewöhnliche Kreide, wenn man sie in Wasser legt, 0,20 bis 0,25 ihres Gewichtes von demselben zurück, wogegen sie nach der erwähn-

ten Behandlung nur 0,002 davon absorbirt. Von ihrem absoluten Gewichte verliert die unter jenen Umständen der Hitze ausgesetzt gewesene kalkerdige Substanz sehr wenig; in einigen Fällen steigt dieser Verlust noch nicht auf 0,01, und in anderen ist er gar nicht wahrnehmbar oder so unbedeutend, dass man ihn ohne Irrthum für nichts rechnen kann. Wirft man diesen künstlichen Kalkstein in eine Säure, so löst er sich mit starkem Brausen auf, und letzteres dauert so lange fort, als noch ein Atom unaufgelöst ist. So weit Hall. Er führt noch mehrere Versuche an, welche jedoch lediglich den Zweck haben, die Schmelzbarkeit des kohlensauren Kalkes zu beweisen, und er zieht aus ihnen den Schluss, dass die Kohlensäure als Flussmittel auf den Kalk wirke, indem bei nur einigem Verlust an Kohlensäure sogleich die Schmelzbarkeit vermindert oder gar erloschen war.

Dass sogar ohne so grossen Druck Aehnliches erzielt werden kann, fand Bucholz (*Gehlen's Journal für Chemie und Physik Bd. I. pag. 271*), indem er die Kreide blos in den Tiegel fest einstampfte und dann schnell ein heftiges Feuer gab. Er zieht aus seinen Versuchen für die Praxis den Schluss, dass man, um Zeit und Feuermaterial zu ersparen, das Erhitzen des kohlensauren Kalkes im Anfange nicht zu heftig und stark betreiben müsse, damit solcher nicht zum Schmelzen komme, worauf ungleich mehr von beiden dazu erfordert werde, um die dichte Masse zu zerlegen, als ohne diesen Umstand.

Endlich haben mich selbst Arbeiten mit dem Knallgasgebläse belehrt, dass oftmals, wenn es glückte ein kleines Stück kohlensauren Kalk augenblicklich in die stärkste Glühhitze zu versetzen, die Kohlensäure nicht ausgetrieben wurde, ohne jedoch behaupten zu können, vollständige Schmelzung des Ganzen dabei wahrgenommen zu haben.

Demnach folgern wir, dass kohlensaure Verbindungen, die unter gewöhnlichen Umständen in der Hitze zersetzt werden, unzersetzt bleiben, wenn sich ungewöhnlich starker äusserer Druck dem Entweichen der Kohlensäure entgegengestellt, oder wenn die Verbindung durch zu rasches Feuern und zu hohe Hitze in Fluss gerathen war, indem wenigstens den Buchholzischen Erfahrungen zufolge aus geschmolzenem kohlensaurem Kalk die Kohlensäure sich nur sehr schwer austreiben lässt.

Wo aber zu jener Urzeit ein solcher Druck herkam, wird Niemand mehr fragen wollen.

Die durch das Experiment nachzuweisende Behauptung betreffend, dass die kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden durch Zusammenschmelzen mit Kieselerde zersetzt werden, dass demnach kohlensaure Verbindungen mit freier Kieselerde zusammen in der erstarrten Erdrinde nicht gefunden werden dürfen, wenn die Annahme früherer feuriger Schmelzung zulässig sein soll, wird dadurch entkräftet, dass man annimmt, die Kieselerde sei bei vorhandenem grossen Drucke, selbst in der grössten Hitze, nicht im Stande, die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit genannten Körpern auszutreiben.

Eine solche Annahme dürfte zwar schon durch eine analoge Erfahrung sehr befestigt werden, welche, wenn ich nicht irre, Faraday mitgetheilt hat. Indem er nämlich kohlensauren Kalk, der doch unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Salzsäure sehr leicht zersetzt wird, in verschlossenen Gefässen mit Salzsäure zusammenbrachte, blieb der grösste Theil des kohlensauren Kalkes unverändert, indem die anfänglich entweichende Menge von Kohlensäure auf die noch unangegriffene Verbindung einen Druck ausübte; sobald dieser aber durch Oeffnen des Gefässes entfernt wurde, ging die lebhafteste Entwickelung frei werdender Kohlensäure vor sich. Wenn nun in diesem Falle die Einwirkung einer so starken Säure, wie Salzsäure ist, durch Druck verhindert wurde, um wie viel mehr wird diess nicht bei der viel schwächern Säure, der Kieselerde, stattgefunden haben?

Um jedoch jeden Zweifel an der Richtigkeit des oben angedeuteten Verhaltens der Kieselerde zu kohlensauren Verbindungen in der Glühhitze und unter Einwirkung eines starken Druckes zu heben, stellte ich folgenden Versuch an.

Ich liess mir von englischem Rundeisen eine starke cylinderförmige Büchse von folgenden Dimensionen fertigen. Höhe 3 Zoll, Durchmesser $2\frac{1}{2}$ Zoll, Dicke der Wände $\frac{3}{4}$ Zoll, des Bodens $1\frac{1}{2}$ Zoll; demnach hatte die innere Höhlung nur $1\frac{1}{2}$ Zoll Tiefe und 1 Zoll Weite. Der obere Rand dieser Büchse wurde durch Abschleifen vollkommen eben gemacht und in die innere Wandung der Höhle ein Gewinde zur Aufnahme einer Schraube eingeschnitten. Der ebenfalls aus englischem Rundei-

sen gefertigte, 1¼ Zoll dicke und mit der Büchse gleichen Durchmesser besitzende Deckel verlängerte sich unten in eine einen reichlichen halben Zoll lange und 1 Zoll breite Schraube, welche genau in das Gewinde der Büchse passte. Die Fläche desselben, welche beim zuschrauben auf die Fläche des oberen Randes der Büchse zu liegen kam, wurde durch Abschleifen ebenfalls vollkommen eben gemacht, so dass nach dem Schliessen des Apparates und dem äusserlichen Abdrehen desselben auch nicht die geringste Andeutung wahrgenommen werden konnte, wo eigentlich die Berührung von Deckel und Büchse stattgefunden hatte; man glaubte ein solides aus einem Stücke bestehendes Stück Eisen vor sich zu haben. Es konnte also vorläufig als vollkommen luftdicht betrachtet werden, zumal da zu noch grösserer Sicherheit vor dem Schliessen das Gewinde der Büchse so gut wie der Deckelschraube mit Schwefelsäure bestrichen worden war, um durch Verrosten des Eisens auch hier einen luftdichten Verschluss zu bewerkstelligen.

Im Innern des Apparates blieb demnach eine Höhle von 1 Zoll Höhe und 1 Zoll Weite, welche mit einer Mischung von gepulvertem carrarischem Marmor und schneeweissem Quarz zu gleichen Theilen, so dicht als möglich, gefüllt war.

Die Büchse wurde hierauf in einem grossen Schmiedefeuer (ich stellte diesen Versuch in der Maschinenbauanstalt zu Uebigau nahe bei Dresden an, wo auch der Apparat unter meinen Augen gefertigt wurde) 1¼ Stunde lang einer starken Weissglühhitze ausgesetzt und nach ihrem Erkalten unter Beihülfe von 4 Schmiedegesellen, welche den langen Hebelarm eines mächtigen Schraubenziehers in Bewegung setzten, geöffnet, wobei eine förmliche Zerreissung des Eisens stattfand. Die eingebrachte Masse von kohlensaurem Kalk und Kieselerde hatte sich dem Ansehen nach nicht sehr verändert; sie erfüllte die Höhle wie vorher vollkommen und war noch pulverförmig, nur die Farbe war aus der vorher weissen in eine etwas graue übergegangen, namentlich in der Nähe der Wände der Höhle, und an diesen selbst hatte sich eine fest ansitzende metallschwarze Kruste von krystallinischem Aussehen in einer ungefähren Dicke des gewöhnlichen Schreibepapiers gebildet. Die genaue Untersuchung ergab aber Folgendes.

Es wurde eine geringe Menge von diesem Pulver mit Wasser übergossen und einige Zeit stehen gelassen; ein eingebrachtes Curcumapapier röthete sich kaum bemerkbar. Es waren also nur Spuren von Aetzkalk vorhanden. Eine andere Menge (220 Gran) wurde mit concentrirter Salzsäure in einer Porcellanschale nach und nach übergossen, so lange als noch Aufbrausen von entweichender Kohlensäure folgte; hierauf wurde die saure Flüssigkeit zum Kochen gebracht, mit Wasser verdünnt, und von dem ungelösten Quarze und der in Flocken darin herumschwimmenden Kieselerde durch vorsichtiges Schlämmen und Filtriren getrennt, so dass in der Porcellanschale der Quarz, auf dem Filter das Kieselerdehydrat zurückblieb. Blos das letzte wurde, nachdem es getrocknet und geglüht worden war, gewogen; es gab 0,5 Gran Kieselerde. Die krystallinische Kruste übrigens, welche die Wände der Tiegelhöhlung auskleidete und nur mit grosser Mühe theilweise abzulösen war, liess an ihrer freien, also der Höhle zugewendeten Fläche eine Menge sehr kleine, metallisch-glänzende, stahlfarbige Krystalle wahrnehmen, an denen man mit Hülfe der Loupe sehr deutlich Dihexaëderflächen erkannte. Sie hatten die Härte von 5, waren sehr spröde, wurden von dem Magnete nicht angezogen und lösten sich in Salzsäure ohne Aufbrausen und ohne Rückstand mit gelber Farbe auf. Die chemische Untersuchung ergab reines Eisenoxyd.

Des Gegenversuches wegen wurden 220 Gran desselben Gemenges in einem bedeckten Platintiegel ¾ Stunden lang in einem Gebläseofen der Weissglühhitze ausgesetzt. Auch hierdurch verlor die Masse ihre pulverige Beschaffenheit nicht, allein sie behielt ihre weisse Farbe vollkommen, erhitzte sich mit Wasser, reagirte stark alkalisch und liess, mit Salzsäure übergossen, auch nicht ein Bläschen eines entweichenden Gases bemerken. Das durch Schlämmen und Filtriren wie oben gewonnene Kieselerdehydrat wurde getrocknet, geglüht und gewogen; es gab 3,625 Gran Kieselerde.

Es geht aber aus diesen beiden angestellten Versuchen hervor, dass der kohlensaure Kalk durch Kieselerde selbst in der stärksten Hitze nicht zersetzt werden konnte, wenn starker Druck vorhanden war, welcher das Entweichen der Kohlensäure hinderte. Zwar hatte sich beim ersten Versuche ein wenig kieselsaure Kalkerde gebildet, was, wie im Faraday'schen

Versuche die Bildung von salzsaurem Kalke, nicht vermieden werden konnte, da im Anfange des Experimentes hier wie dort etwas Kohlensäure ausgetrieben werden musste; allein da diese aus dem Gefässe nicht entweichen konnte, so übte eben sie den nöthigen Druck aus und schützte dadurch das Uebrige vor Zersetzung; nicht so im zweiten Versuche, wo die Kohlensäure frei entweichen und daher vollkommen verjagt werden konnte; hier bildete sich siebenmal mehr kohlensaurer Kalk bei geringerer Hitze und in kürzerer Zeit. Interessant, um diess beiläufig zu bemerken, war noch die Beobachtung der Bildung von krystallisirtem Eisenoxyd im ersten Falle, indem dazu der zwischen dem eingebrachten Pulver enthaltene Sauerstoff der eingeschlossenen atmosphärischen Luft kaum ausreichend gewesen sein dürfte und mithin die Annahme der Zersetzung der Kohlensäure nicht allen Grundes entbehrt, wofür auch noch der Umstand spricht, dass das grau gefärbte Pulver nach dem Glühen auf einem Platinbleche seine ursprüngliche weisse Farbe wieder annahm, demnach Kohlenstoff enthielt.

II.

Es bleibt jetzt noch die Frage, wie eine so grosse Menge der alkalischen Körper sich mit der Kohlensäure verbinden konnte, trotz des Vorhandenseins von anderen Säuren, zu denen sie in der Kälte wie in der Wärme stärkere Verwandtschaft besitzen. Mit Druck kommen wir hier nicht fort, da wir von dem Momente sprechen, wo die Kalkerde z. B. noch unverbunden war und zwischen einer Menge von Säuren zu wählen hatte. Wie kam es, dass sie gerade die Kohlensäure wählte? Hier bleibt nichts übrig als die Annahme, dass die Kalkerde und mit ihr die Talkerde, das Kali, Natron u. s. w., unter den damals obwaltenden Verhältnissen, zur Kohlensäure die stärkste Verwandtschaft gehabt habe, was freilich sehr sonderbar klingt. Allein obschon durch eben nicht sehr hohe Hitzgrade die kohlensaure Kalkerde und Talkerde leicht zerlegt werden können, so folgt daraus doch noch nicht, dass sich diess eben so verhalten werde bei noch stärkerer Hitze, zumal uns die Chemie mehrere andere Fälle nachweist, wo die Verwandtschaft eines Körpers

zu einem anderen bei verschiedener Temperatur verschieden ist. Ich will nur einige davon anführen.

Wenn man Eisenoxyduloxyd mässig erhitzt und Wasserstoffgas darüber leitet, so wird es zersetzt, indem Sauerstoff zu dem Wasserstoff übertritt und damit Wasser erzeugt. Allein Eisen, bis zum Weissglühen erhitzt und dann mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt das Wasser, indem es sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet. Es scheint demnach im ersten Falle bei mässiger Hitze die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff kräftiger zu sein als die des Eisens zu dem nämlichen Körper, während im andern Falle bei grösserer Hitze die Verwandtschaft des Eisens die des Wasserstoffes zum Sauerstoff übertrifft.

Ferner zeigte Kölreuter (*Mag. d. Pharm. 8. pag. 181*), dass kohlensaurer Baryt in der Kälte das schwefelsaure Kali und Natron völlig zersetzt, während in der Hitze die Wirkung eine umgekehrte ist.

Endlich wirken Quecksilber und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; bei einem gewissen Hitzgrade verbinden sie sich zu rothem Quecksilberoxyd; bei noch grösserer Hitze wird dieses wieder zersetzt.

Ersehen wir aber aus den eben angeführten Beispielen ganz deutlich, dass die chemische Verwandtschaft verschiedener Körper zu einander je nach der gradweisen Verschiedenheit der Wärme lockerer oder inniger wird, ohne dass man dafür einen anderen Grund anzugeben vermag, als es sei einmal so, eben so wenig wie für das gelbe Aussehen des Schwefels oder für das rothe des Kupfers; so hat das Zugeständniss, dass die Alkalien und alkalischen Erden in Hitzgraden, wie wir sie heut zu Tage nicht hervorzubringen vermögen, welche jedoch in der Urzeit der Erdbildung vorhanden waren, die stärkste Verwandtschaft zur Kohlensäure besitzen, nicht viel Schwierigkeit. Vielleicht, dass ein Theil derselben durch nachfolgende Versuche gehoben wird.

Erster Versuch. Aetzkalk wird in der Weissglühhitze mit Kohlensäure zusammengebracht.

Aetzkalk, dargestellt aus carrarischem Marmor und in Stükken von der Grösse der Haselnüsse in eine Porcellanröhre eingelegt, wurde, als er im Weissglühen war (was sehr gut durch

das offene Ende der Röhre beobachtet werden konnnte) eine halbe Stunde lang mit Kohlensäure in Berührung gebracht, indem man diese aus einem Gasometer über ihn wegstreichen liess.

Die nachher herausgenommenen Stücke waren etwas fester geworden, zerfielen, mit Wasser zusammengebracht, nicht, und als Salzsäure darüber gegossen wurde, entstand lebhaftes Brausen, das so lange fortdauerte, als noch etwas vom Kalk ungelöst war. Er war mithin durchaus kohlensauer geworden.

Einige Stücke Marmor von derselben Grösse, welche in einer anderen Röhre derselben Hitze ausgesetzt worden waren, ohne dass jedoch Kohlensäure darüber geleitet wurde, konnten erst nach mehr als einer Stunde von ihrer Kohlensäure befreit werden. Er war ganz locker und zwischen den Fingern leicht zerreiblich geworden. Mit Wasser zerfiel er und mit Säuren brauste er nicht auf. Als über einige dieser Stücke so dargestellten Aetzkalkes ungefähr 10 Minuten lang in der Weissglühhitze Kohlensäure geleitet worden war, zeigten sie sich fester, nicht so leicht zerreiblich, blätterten sich, mit Wasser befeuchtet, nicht auf und brausten mit Säuren sehr stark, während andere, welche man bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure zusammenbrachte, selbst nach 2 Stunden sich nicht im mindesten verändert hatten und, mit Säure übergossen, nur sehr kleine Mengen von Kohlensäure ausgaben.

Zweiter Versuch. Aetzkalk, in der Weissglühhitze mit salzsaurem Gas zusammengebracht.

Dieser Versuch wurde ganz so wie der erste angestellt, nur statt der Kohlensäure wurde salzsaures Gas darüber geleitet. Nach 15 Minuten war der Kalk geschmolzen, wurde aus der Porcellanröhre entfernt, auf ein Kupferblech ausgegossen und in Stücke zerschlagen. Sie lösten sich vollkommen in Wasser auf; mithin hatte sich salzsaurer Kalk gebildet.

Dritter Versuch. Aetzkalk, in der Weissglühhitze mit Kohlensäure und salzsaurem Gas zusammengebracht.

Es wurde wie oben verfahren; nach 20 Minuten, wo die eingelegten Kalkstücke theilweise geschmolzen erschienen, wurde die umgewandelte Masse aus der Röhre entfernt und in Stücke zerschlagen. Einige Stücke wurden mit verdünnter Salzsäure übergossen, worin sie sich unter fortwährender Ent-

wickelung von Kohlensäure sehr langsam auflösten. Eine grössere Menge wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, und da sie sich nicht vollkommen löste, filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende schneeweisse Masse löste sich in Salzsäure unter sehr starkem Brausen und Aufschäumen augenblicklich auf; demnach war bei diesem Versuche kohlensaurer Kalk und Chlorcalcium zu gleicher Zeit entstanden, obwohl das letztere in bedeutend überwiegender Quantität.

Vierter Versuch. Kohlensaurer Kalk, in der Weissglühhitze mit salzsauren Dämpfen zusammengebracht.

Hier bildete sich Chlorcalcium.

Fünfter Versuch. Chlorcalcium, in der Weissglühhitze mit Kohlensäure zusammengebracht.

Es wurde durch schmelzendes chemisch reines Chlorcalcium, welches sich in einem kleinen weissglühenden Platintiegel befand, 1 Kubikfuss Kohlensäure hindurchgeleitet, und zwar so allmählig, dass zum Verbrauch dieser Menge von Kohlensäure 1½ Stunden angewendet wurden. Während der Operation selbst konnte nichts Besonderes bemerkt werden, ausser dass gegen das Ende derselben auf der Oberfläche der flüssigen Masse einigemal kleine blendendweisse Flämmchen aufblitzten. Nach dem Erkalten und Erstarren des Ganzen zeigte die Masse eine hellbraune Farbe, während die Tiegelwände und die innere Seite des Platindeckels mit einem schwachen ziemlich tiefbraun gefärbten Anfluge belegt waren. Es wurde alles in heissem Wasser aufgeweicht und bei unvollständiger Lösung filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit reagirte schwach alkalisch; auch schien es, als wolle sich auf der Oberfläche derselben bei längerem Stehen eine Andeutung eines Kalkhäutchens bilden, allein schon 2 bis 3 Tropfen hinzugesetzter Salzsäure benahmen ihm die alkalische Eigenschaft vollkommen, machten sie im Gegentheil schwach sauer reagiren.

Der auf dem Filter gesammelte hellbraune, flockige Körper wurde getrocknet und gewogen. Er betrug 2,75 Gran. Mit Salzsäure übergossen, brauste er sehr stark auf und löste sich darin; selbst nachdem etwas Salpetersäure hinzugesetzt und gekocht worden war, vertauschte er wohl seine gelbe Farbe mit der weissen, allein vollkommene Lösung konnte nicht bewirkt werden. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und

das auf dem Filter Gesammelte getrocknet und gewogen. Es betrug 0,25 Gran und bestand aus Kieselerde und kleinen abgestossenen Stücken Pfeifenstiel (man hatte sich nämlich eines solchen zum Einleiten der Kohlensäure in die glühende Flüssigkeit des Chlorcalciums bedient). In der abfiltrirten Flüssigkeit konnte nichts weiter aufgefunden werden als salzsaurer Kalk, Spuren von Thonerde und Platin. Mithin hatten sich bei diesem Versuche 2,5 Gran kohlensaurer Kalk gebildet. (Es waren 4 Drachmen Chlorcalcium angewendet worden.)

Durch vorstehende Versuche haben wir aber, wenn ich nicht sehr irre einen grossen Theil der oben angedeuteten Schwierigkeit der Annahme einer stärksten Verwandtschaft des Kalkes zur Kohlensäure in sehr hohen Hitzgraden gehoben, indem wir nicht nur zeigten, dass Kalk, welcher in der Rothglühhitze die Kohlensäure ausgiebt, in der Weissglühhitze dieselbe wieder aufnimmt, sondern auch bewiesen, dass selbst andere, Calcium - Verbindungen, z. B. das Chlorcalcium, welches bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht zersetzt wird, dennoch durch in Menge vorhandene Kohlensäure in der Weissglühhitze getrennt werden können. Wir haben wenigstens daraus ersehen, dass die Verwandtschaft des Kalkes zur Kohlensäure in der Weissglühhitze eine stärkere sei als bei gewöhnlicher Temperatur, und wenn wir folgern, dass diese bei Hitzgraden, welche wir nicht erreichen können, welche früher aber vorhanden waren, die innigste und kräftigste sei, so steht eine solche Veränderung der Intensität der Verwandtschaft bei verschiedenen Temperaturen zwar nicht erklärt, aber doch erwiesen da. Wie der Kalk verhalten sich aber die Alkalien und alkalischen Erden insgesammt.

Nochmals wiederhole ich es: das Vorkommen von Verbindungen der Kohlensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden in der Masse feurig flüssigen Materiales, zusammen mit freier Kieselerde, hat das scheinbar Befremdende verloren, und selbst das Zugeständniss der ehemaligen Bildung von kohlensaurem Kalk bei vorhandener Salzsäure und anderen sauren Dämpfen ist kein Verstoss gegen bisherige chemische Erfahrung.

LXVI.

Ueber das krystallisirte Pfeffermünzöl.

Von

WALTER.

(*Compt. rend. T. VIII. p. 912.*)

In einer Notiz, welche ich die Ehre hatte der Academie zu überreichen, über das krystallisirte Pfeffermünzöl habe ich mich anheischig gemacht, zu untersuchen, ob diese Substanz in die Classe der Körper gehöre, deren Typus der Campher ist, oder ob ihr eine Stelle in der sehr nahe verwandten, und jetzt so zahlreichen Classe der Alkohole, deren Typus den Weingeist ist, anzuweisen sei. Die Versuche, welche ich darüber angestellt habe, entscheiden zu Gunsten der erstern Meinung; in der That sind die Wirkungen, welche die englische Schwefelsäure und das Phosphorchlorid auf das Oel ausüben und von denen ich unten im Detail sprechen werde, ganz der Ansicht entgegen, dasselbe als eine Art Alkohol betrachten zu wollen. Die Gruppe, und die dahin gehörenden Verbindungen sind zahlreicher, als man anfangs zu glauben geneigt sein sollte. Ich habe sie in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher mehrere Körper noch hypothetisch sind und Lücken darbieten, welche, wie ich hoffe, bald werden ausgefüllt werden.

$C_{20}H_{36} + H_4O_2$ Pfeffermünzöl.	$C_{20}H_{36}$ Menthēn.
$C_{20}H_{32} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{32}$ Terpentinöl.
$C_{20}H_{28} + H_4O_2$ Campher.	$C_{20}H_{28}$ Camphe'n.
$C_{20}H_{24} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{24}$ unbekannt.
$C_{20}H_{20} + H_4O_2$ Anisöl.	$C_{20}H_{20}$ Anisēn.
$C_{20}H_{16} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{16}$ Naphthalin.

Das krystallisirte Pfeffermünzöl erscheint in der Form farbloser Prismen, von Geschmack und Geruch, die dem Pfeffermünzöl eigenthümlich sind. Es ist wenig in Wasser auflöslich; leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpentinöl. Sein Schmelzpunct liegt bei 34° C.; der Kochpunct bei 213° C. bei 0,76 M. B. Die wasserfreie Phosphorsäure, die englische Schwefelsäure, das Phosphorchlorid, das trockne Chlor, sowohl in der Dunkelheit als unter Einwirkung des Sonnenlichts, bringen eigenthümliche Reactionen damit hervor. Meine Analysen stimmen mit denen des Hrn. Dumas überein, wie auch die Dichtigkeit des Dampfes, die ich gefunden habe.

Eine der Analysen ergab:

0,3225 Pfeffermünzöl gaben
0,9055 Kohlensäure
0,372 Wasser.

Diess sind 77,68 C
12,83 H
9,19 O.

Diese Werthe entsprechen der Formel $C_{20} H_{40} O_2$.

$C_{20} = 77,27$
$H_{40} = 12,62$
$O_2 = 10,11.$

Die Dichtigkeit des Dampfes wurde zu 4,62 gefunden. Die Berechnung giebt 5,455. Ein Aequivalent des Oels enthielt vier Volumina des Dampfes.

Menthen. Lässt man wasserfreie Phosphorsäure auf Pfeffermünzöl einwirken, so erhält man einen eigenthümlichen flüssigen Körper, welchem ich den Namen *Menthen* gegeben habe. Um ihn zu reinigen, genügt es, ihn ein- oder zweimal über wasserfreier Phosphorsäure zu destilliren. Die Flüssigkeit ist durchsichtig, von angenehmem Geruch, erfrischendem Geschmack, löslich in Alkohol und Aether. Es brennt mit russender Flamme, kocht bei 163° bei 0,76 M. B.; bei 21° ist sein spec. Gew. 0,851. Chlor und Salpetersäure wirken auf eine eigenthümliche Art auf dasselbe ein. Brom bringt damit eine sehr charakteristische rothe Färbung hervor.

Der Analyse unterworfen, lieferte es folgende Resultate:

0,372 Menthen gaben
1,178 $\dot{C}$ = 78,59% C
0,426 $\dot{H}$ = 12,71% H.

Diess stimmt vollkommen mit der Formel $C_{20} H_{36}$.

$C_{20} = 1530 = 87,18$
$H_{36} = 225 = 12,82.$

Die Dichtigkeit des Dampfes habe ich zweimal bestimmt und sie zu 4,9 gefunden; nach der angeführten Formel ist sie 4,8. Ein Atom Menthen enthält also vier Volumina Dampf.

Englische Schwefelsäure übt in der Kälte keine bemerkbare Einwirkung auf das Pfeffermünzöl aus, nur nimmt das Gemenge eine rothe Farbe an; wenn man es aber im Wasserbade erhitzt, so bilden sich zwei Schichten, eine farblose flüssige, und eine dickliche, stark roth gefärbte. Wird die obere Schicht mehrmals mit Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so zeigt sie alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Menthens.

Die andere dicke Flüssigkeit wurde mit verschiedenen Basen gesättigt, zeigte aber nichts, woraus ich auf die Existenz eines Monohydrats des Menthens oder einer Sulfomenthensäure hätte schliessen können.

Chloromenthen. Um ein chlorwasserstoffsaures Menthen darzustellen, wie z. B. das chlorwasserstoffsaure Methylen, liess ich auf das Pfeffermünzöl Phosphorchlorid einwirken. Die Reaction war sehr lebhaft; es entwickelte sich eine sehr grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure. Das Ganze wurde über einem geringen Ueberschusse von Phosphorchlorid destillirt; in der Vorlage sammelte sich zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid, endlich ein öliger Körper an. Das Gemenge wurde mit Wasser behandelt, auf dessen Oberfläche diese ölige Substanz erschien, die mit Wasser und einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen, noch 2mal über Phosphorchlorid destillirt, von Neuem gewaschen und auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, in das Vacuum gebracht und nun endlich der Analyse unterworfen wurde.

0,240 Substanz gaben 0,608 $\dot{C}$, 0,214 $\dot{H}$.

0,3565 — — durch glühenden Kalk zersetzt, 0,3 Chlorsilber.

In 100 Th. beträgt diess:

Kohlenstoff	70,09
Wasserstoff	9,89
Chlor	20,87.

Diess stimmt mit der Formel des Chloromenthens vollkommen überein:

C_{20}	69,91
H_{34}	9,77
Cl_2	20,82.

Das Chloromenthen ist eine hellgelbe Flüssigkeit; sein Geruch ist aromatisch und erinnert an die Muscatblüthen, sein Geschmack ist erfrischend. Es kocht bei 204°, brennt mit russender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. Eine concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Man kann aus allen diesen Eigenschaften schliessen, dass das Menthen und das Chloromenthen 2 Körper von demselben Typus sind und in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie das ölbildende Gas und das *Gas chloroléfiant*, oder die Essigsäure und die Chloressigsäure.

Die Einwirkung, welche das Chlor auf das Pfeffermünzöl ausübt, erzeugt Verbindungen von complicirter Zusammensezzung. Lässt man einen trocknen Chlorstrom durch Pfeffermünzöl gehen, so entwickelt sich sehr viel Chlorwasserstoffsäure, und man erhält zuletzt eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und die, auf gewöhnlichem Wege gereinigt, bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,338 Substanz gaben 0,70 $\ddot{C}$; 0,22 $\dot{H}$.
0,365 — — 0,557 Chlorsilber.

Diess beträgt in 100 Th.:

Kohlenstoff	49,92
Wasserstoff	6,29
Chlor	37,60
Sauerstoff	6,19.

Diess stimmt mit der Formel $C_{20} H_{31} Cl_5 O_2$ überein.

C_{20}	=	1530	= 50,4
H_{31}	=	193	= 6,3
Cl_5	=	1106	= 36,5
O_2	=	200	= 6,7.

Wird diese Verbindung der gleichzeitigen Einwirkung des Chlors und des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird sie heller, schleimig verliert noch 6 At. Wasserstoff, welche durch 6 At. Chlor ersetzt werden.

Bei der Analyse dieser Substanz fand ich folgende Zusammensetzung:

0,321 Substanz gaben 0,411 $\ddot{C}$; 0,112 $\dot{H}$.
0,283 — — 0,643 Chlorsilber.

In 100 Th. ist diess:

Kohlenstoff	34,42
Wasserstoff	3,87
Chlor	56,00
Sauerstoff	5,71.

Diess stimmt mit der Formel $C_{20} H_{25} Cl_{11} O_2$.

C_{20}	1530	35,4
H_{25}	156	3,6
Cl_{11}	2434	56,3
O_2	200	4,6.

Die Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf das Menthen ein; aber damit erwärmt, bringt sie eine sehr heftige Reaction hervor. Es entwickeln sich reichliche pomeranzenfarbene Dämpfe und Kohlensäure. Die Reaction bietet mit einem

Worte sehr viele Schwierigkeiten dar. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, welche in Alkohol und Wasser löslich ist und, den gehörigen Reinigungen unterworfen, mir bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,374 Substanz gaben 0,582 $\ddot{C}$; 0,222 $\dot{H}$ oder:

43,05	C
6,50	H
56,45	O.

Diess stimmt mit der Formel $C_{10}H_{18}O_9$. Die Reaction der Salpetersäure erfordert noch ein ganz besonderes Studium.

Lässt man trocknes Chlor in Menthen treten, so wirkt jenes darauf sehr heftig ein und verwandelt es in eine dike, syrupartige, gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, gereinigt und im luftleeren Raume getrocknet, folgende Resultate gab:

0,311 Substanz gaben 0,441 $\ddot{C}$ 0,138 $\dot{H}$.

0,282 — — 0,653 Chlorsilber.

Diess sind in 100 Th.:

Kohlenstoff	39,2
Wasserstoff	4,8
Chlor	57,1.

Diess führt auf die Formel $C_{20}H_{26}Cl_{10}$.

C_{20}	=	1530	= 39,18
H_{26}	=	162	= 4,16
Cl_{10}	=	2213	= 56,66.

Das Menthen hat hierbei 10 At. Wasserstoff verloren, welche durch eine gleiche Menge Atome von Chlor ersetzt sind.

Alle meine Bemühungen, um mit dem Pfeffermünzöl und den verschiedenen Reactionsmitteln Verbindungen hervorzubringen, welche denen analog sind, die der Alkohol, Holzgeist, das Aethal uns unter ähnlichen Umständen darbieten, sind gescheitert. Die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und das Phosphorchlorid haben mir immer neue und eigenthümliche Resultate gegeben und den Schluss festgestellt, dass man das Pfeffermünzöl nicht als einen Alkohol betrachten kann. Man muss es vielmehr in die Classe des Camphers und des Acetons setzen, mit denen es sehr viel Aehnlichkeit hat.

LXVII.

Notiz über das Cubebin.

Von

CAPITAINE und SOUBEIRAN.

(Journ. de Pharm. 1839. p. 355.)

Wir haben in dem Cubebenpfeffer eine eigenthümliche Substanz gefunden, der wir den Namen *Cubebin* ertheilen. Obgleich Monheim *) diesen Namen schon einem Körper gegeben hat, welchen ihm seine Arbeit über die Cubeben lieferte, so ist es doch gewiss, dass ihm das wirkliche Cubebin nicht bekannt war, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, welche er demselben zuschreibt. Das Cubebin von Monheim ist grünlich, hat einen scharfen Geschmack, schmilzt bei 20°, kocht bei 30° und verflüchtigt sich zum Theil, während das wahre Cubebin weiss, geschmack- und geruchlos ist und sich, bevor es schmilzt, zersetzt.

Das Verfahren, nach welchem wir am besten das Cubebin erhielten, besteht darin, dass wir den Rückstand von der Bereitung des flüchtigen Oeles der Cubeben auspressten, ein alkoholisches Extract daraus bereiteten, dieses in eine Kalilösung aufnahmen, wie es Poutet für die Bereitung des Piperins vorgeschrieben hat. Man wäscht das Cubebin mit Wasser und reinigt es, indem man es mehrmals in Alkohol krystallisiren lässt. Das Cubebin ist weiss, geschmack- und geruchlos. Es schiesst in kleinen zusammenhängenden Nadeln an. Bei 200° (?) im luftleeren Raume verliert es nichts am Gewicht. Es ist nicht flüchtig. Wasser löst es kaum auf; kalter Alkohol löst wenig davon auf, bei + 12° lösen 100 Th. absoluter Alkohol 1,31 Cubebin, Alkohol von 0,82 löst 0,70; bei der Siedehitze löst sowohl der eine als der andere so viel, dass die Masse beim Erkalten gesteht. Bei + 12° lösen 100 Th. Aether 3,75 Cubebin; in der Wärme ist es löslicher; auch Essigsäure, fette und flüchtige Oele lösen es auf.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es schnell roth.

Die Analyse des bei 200° (?) im trocknen Vacuum getrockneten Cubebins mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

1) 0,220 Cubebin gaben 0,563 $\dot{C}$; 0,1199 $\dot{H}$.

*) Buchn. Repert. Bd. 44. S. 199. (D. Red.)

2) 0,319 Cubebin gaben — — 0,781 C̈; 0,1576 Ḣ.

	1)	2)
Kohlenstoff	67,95	67,68
Wasserstoff	5,80	5,48
Sauerstoff	26,25	26,84.

Um die Menge des Wasserstoffes, den die angeführten Analysen zwischen 33 und 34 At. schwanken liessen, festzustellen, machten wir neue Verbrennungen mit dem weniger hygroskopischen chromsauren Bleioxyd.

1) 0,280 Cubebin gaben 0,6875 C̈; 0,143 Ḣ.
2) 0,261 — — 0,1346 Ḣ.

	1)	2)
Kohlenstoff	67,90	
Wasserstoff	5,64	5,70
Sauerstoff	26,45.	

Das Cubebin besteht daher aus:

Kohlenstoff	34 At.	68,19
Wasserstoff	34 —	5,56
Sauerstoff	10 —	26,25
		100,00.

Das Cubebin ist neutral, scheint keine Verbindungen einzugehen, aus denen man sein wahres Atomgewicht berechnen könnte, und bietet von diesem Gesichtspuncte aus wenig Interesse dar; jedoch kann man 2 interessante Gesichtspuncte auffassen: 1) unterscheidet es sich wesentlich von der krystallinischen Substanz des schwarzen Pfeffers durch mehrere Eigenschaften und namentlich dadurch, dass es keinen Stickstoff enthält, 2) dass es nicht aus dem Cubebenöl entsprungen ist, welches nach unseren Versuchen Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältnisse = 5 : 8, wie das Terpentinöl, enthält.

LXVIII.

Verbindungen des Chlors mit dem Leime.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. aus dem *Bullet. de Neerl.* mitgetheilt.)

Wenn man einen Chlorstrom durch eine Auflösung von Fischleim in lauem destillirtem Wasser gehen lässt, so nimmt

man in den ersten Minuten des Versuches keine besonderen Erscheinungen wahr. Nach 2—3 Minuten sieht man, wie eine jede Blase sich mit einer weissen Substanz umkleidet, welche auf die Oberfläche steigt und dort einen weissen, sehr elastischen und cohärenten Schaum bildet. Die Schaumdecke verdickt sich mehr und mehr, die klare Flüssigkeit wird durch eine geringe Menge einer weissen flockigen Substanz trübe und auf dem Boden des Gefässes häuft sich eine gallertartige halbdurchsichtige Materie an.

Der Schaum, welcher von der Oberfläche und dem Gefässe, an das er sich anlegt, abgenommen ist, besitzt einen starken Geruch nach Chlor. Er lässt sich nicht bei 100° trocknen, ohne zu schmelzen und eine braune Farbe anzunehmen, während er fortdauernd den Geruch nach chloriger Säure ausstösst.

Bei 30—40° kann die Verbindung getrocknet werden, ohne sich zu bräunen, während die Wassertheilchen, welche noch daran haften bleiben, bei 100° vertrieben werden können, wenn die Trocknung bei einer niedrigeren Temperatur mehrere Stunden fortgesetzt worden ist. Fortwährend stösst sie den Geruch nach chloriger Säure aus; aber gut bei 100° getrocknet, ist sie ohne Geruch und hält die Säuren in einem bestimmten Verhältnisse zurück. Es ist eine Verbindung von chloriger Säure mit 4 At. Leim, während der feuchte Schaum nur 1 At. Leim enthält.

Die milchige Flüssigkeit giebt beim Absetzen eine weisse Substanz, welche sich an den unteren Theilen des Gefässes anlegt. Die Flüssigkeit selbst wird durchsichtig und geruchlos. Die weisse Substanz hat dieselben Eigenschaften wie der oben erwähnte Schaum. Wird die sehr saure Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und verdunstet, so erhält man Salmiak und ein Gemenge von 2 organischen Substanzen.

Die gallertartige Materie, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt, ist halbdurchsichtig und sehr klebrig. Auch sie entwickelt einen sehr starken Geruch nach chloriger Säure und würde sich bei 100° nicht ohne Veränderung trocknen lassen. In einem trocknen Luftstrome von 40° zieht sie sich zusammen und lässt eine Flüssigkeit von gummiartigem Ansehen entweichen, welche mehr und mehr zunimmt, während sie selbst

verschwindet. Diese schwer fliessende Flüssigkeit wird gelb, fester, erhärtet unter den angeführten Umständen nach sehr langer Zeit. Bei 100° färbt sie sich in wenig Augenblicken, bildet eine dicke Flüssigkeit, indem sie viel chlorige Säure ausstösst.

Der gallertartige Körper ist zusammengesetzt aus 2 At. chloriger Säure und 3 At. Leim. Setzt man denselben von Neuem der Einwirkung eines Chlorstroms aus, so bildet man eine neue Menge Schaum, nämlich das monobasische Chlorit, in welches man fast seine ganze Menge umwandeln kann.

Vierfach-basisches Leimchlorit (Chlorite tetra-gélatinique).

Wird der Schaum zuerst bei einer niedrigen Temperatur und sodann bei 100° getrocknet, so ist er vollkommen weiss, kann leicht gepulvert werden, ist unlöslich in Wasser. (Ueber die weitern Eigenschaften dieses Körpers *s. Berzelius's Lehrb. der Chemie, Zoochemie.)*

I und II sind Producte von verschiedener Bereitung. Nach der Einäscherung nahm man keine Spur von Kalksalzen oder andern unorganischen Bestandtheilen wahr.

I. 0,339 gaben 0,572 Kohlensäure, 0,180 Wasser.

Kohlensäure und Stickstoff standen in dem Verhältnisse von 551,5 : 80,9 = 13 : 2 im Volumen. Diese Verbrennung, wie die vorhergehende, wurde mit Bleioxyd und Kupferoxyd ausgeführt.

0,552, in Salpetersäure gelöst, nachdem sie vorher mit salpetersaurem Silberoxyd gemengt worden waren, gaben 0,110 Chlorsilber = 4,95% Chlor = 8,48% chlorige Säure.

II. 0,3115 gaben 0,521 Kohlensäure, 0,163 Wasser.

1,052 gaben, nachdem sie in Ammoniak gelöst worden waren, wobei sich Stickstoff entwickelte, mit salpetersaurem Silberoxyd gemengt und Salpetersäure gekocht, 0,210 Chlorsilber = 4,93% Chlor = 8,47% chlorige Säure.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	46,66	46,25	52	46,52
Wasserstoff	5,90	5,81	80	5,84
Stickstoff	15,59	—	16	15,54
Sauerstoff	23,37	—	20	23,41
Chlorige Säure	8,48	8,47	1	8,69 Atg. 8544,26.

Diess giebt $4(C_{13} H_{20} N_4 O_5) + Cl_2 O_3$ od. 4 At. Leim und 1 At. chlorige Säure.

Indessen beweist die Uebereinstimmung dieser Formel mit der Zusammensetzung des Leimes nicht direct, dass die chlorige Verbindung in der That chlorige Säure enthält. Um diese Frage zu beantworten, löste ich den erwähnten Schaum in Ammoniak. Es entwickelte sich eine grosse Quantität Stickgas. Die Flüssigkeit wurde im Marienbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Es löste sich nur Salmiak darin auf, während eine weisse Substanz zurückblieb, welche beim Auflösen in Wasser einen wenig consistenten Gelée gab, wie aller Leim, der lange Zeit abgedampft war; der aber übrigens alle Eigenschaften des reinen Leimes besass.

Nach der Verbrennung blieb kein Kalksalz zurück. Getrocknet bei 100° gaben 0,228, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,410 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Kohlenstoff	49,72
Wasserstoff	6,33.

Es ist diess also Leim.

Die klare Flüssigkeit, aus der sich Flocken des einfachbasischen Leimchlorits abgesetzt haben, enthält eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure.

Mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, blieb eine grosse Menge von in Alkohol löslichem Salmiak zurück. Kochender Alkohol zog aus diesem Rückstande zugleich eine kleine Menge eines rothgefärbten Extractivstoffes, jedoch in so unbedeutender Menge, dass man sie nur als zufällig betrachten darf. Was als unlöslich im Alkohol zurückblieb, besass alle Eigenschaften des Leimes. Es enthielt alle Salze, welche sich immer mit dem Leime verbunden finden.

0,272 von der bei 130° getrockneten Substanz hinterliessen 0,014 Asche.

0,214, welche 0,203 organischer Materie entsprachen, gaben 0,363 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

Kohlenstoff	49,44
Wasser	6,51.

Diess ist also wiederum Leim.

Aus diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass der Leim durch das Chlor nicht zersetzt wird, sondern dass sich das Wasser zerlegt und sich dadurch chlorige Säure bildet,

welche sich mit dem unveränderten Leime verbindet, und Chlorwasserstoffsäure, welche eine andere Partie des Leimes aufgelöst enthält.

Die Verbindung, welche wir mit dem Namen einfach-basisches Leimchlorit bezeichneten, hat also in der That die Zusammensetzung, die wir ihm beigelegt haben. Diess bietet ein wichtiges Beispiel dar, mit welcher wunderbaren Kraft die Atome mancher thierischen Substanzen sich verbunden finden. Das Hämatin bietet ein ähnliches dar.

Einfach- und anderthalb-basisches Leimchlorit.

Während einer langen Trocknung wird das vierfach-basische Leimchlorit einer grossen Menge chloriger Säure beraubt; der Schaum und die gallertartige Chlorverbindung muss also viel mehr chlorige Säure enthalten als die bei 100° getrocknete Verbindung. Um die Zusammensetzung derselben zu ermitteln, löste ich den Schaum und die gallertartige Substanz in Ammoniak mit Hülfe einer gelinden Wärme. Um bei dieser Operation kein Chlor einzubüssen, muss man die Verbindung unter der Oberfläche des Ammoniaks erhalten, bis alles aufgelöst ist. Aus dem Ammoniak entwickelt sich Stickstoff, während sich der Wasserstoff desselben mit dem Sauerstoffe der chlorigen Säure und zum Theil mit dem Ammoniak verbindet; endlich vereinigt sich das Chlor mit dem so entstandenen Ammonium zu Chlorammonium; man fügt salpetersaures Silberoxyd hinzu und kocht die Flüssigkeit mit Salpetersäure, um den Leim zu zersetzen; alles Chlor wird als Chlorsilber niedergeschlagen. Andererseits wurde eine bekannte Menge der Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und der Leim gewogen.

54,66 der Flüssigkeit vom Schaume gaben 0,725 reinen Leim.

34,06 derselben Flüssigkeit, in welcher 0,450 Leim war, gaben 0,362 Chlorsilber oder 0,0893 Chlor, entsprechend 0,1499 chloriger Säure.

Leim	66,8
Chlorige Säure	33,2.

Diess nähert sich dem Verhältnisse von 1 At. Leim und 1 At. chloriger Säure. Man muss bedenken, dass der Schaum

mit freier Chlorwasserstoffsäure und freiem Chlor geschwängert ist, welche nicht entfernt werden können, daher das Atom des Leimes vermindern. 48,55 der ammoniakalischen Auflösung des gallertartigen Körpers gaben 1,137 reinen Leim.

29,21 derselben, in der 0,684 Leim, gaben 0,325 Chlorsilber oder 0,1344 chlorige Säure.

Leim	80,3
Chlorige Säure	49,7.

Diess giebt 2 At. chlorige Säure und 3 At. Leim.

Diese Versuche bestätigen die früheren Erfahrungen über die Zusammensetzung des Leimes *(Journ. Bd. XVII. S. 337.)*.

LXIX.

Bereitung der Ueberchlorsäure, Chlorsäure und Anwendung derselben zur Analyse.

Von

OSSIAN HENRY.

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm. 1839. p. 268.*)

Hr. Henry bedient sich zur Darstellung der Chlorsäure und Ueberchlorsäure der Zinksalze derselben, die er bereitet, indem er *Kieselfluorzink*, erhalten durch Einleiten von Kieselfluorwasserstoffsäure in Wasser, in welchem kohlensaures Zinkoxyd suspendirt ist, und Abfiltriren der Flüssigkeit von der gebildeten Kieselerde und unangegriffenem kohlensaurem Salze, entweder mit chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali kocht. Das letztere wird auf die gewöhnliche Weise durch Schmelzen und Umkrystallisiren des ersteren gewonnen.

Es fällt dabei Kieselfluorkalium zu Boden, während chlorsaures oder überchlorsaures Zinkoxyd aufgelöst bleibt, welches man abfiltrirt, eindampft und krystallisiren lässt. Die Salze werden in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Will man die Säuren anwenden, so kann man sie leicht daraus auf der Stelle abscheiden, indem man die Zinksalze auflöst, sie durch Barythydratauflösung zersetzt, die Baryterde vorsichtig durch Schwefelsäure entfernt und die klare Flüssigkeit (die Auflösung der Säuren) filtrirt.

Will man statt der freien Säure sich die entsprechenden Salze verschaffen, so zersetzt man das Barytsalz durch auflösliche Sulfate.

Will man die Ueberchlorsäure zur Analyse anwenden, und zwar zur Bestimmung des Kali's, so ist es nöthig, die zu prüfenden Salze, in denen dieses vorkommt, in *essigsaure* Salze umzuwandeln, diese in heissem Alkohol zu lösen und nun die Ueberchlorsäure hinzuzusetzen. Der in Alkohol völlig unlösliche Niederschlag von überchlorsaurem Kali wird abfiltrirt und durch Glühen (das jedoch nicht zu heftig sein darf) in Chlorkalium verwandelt.

Sind die Salze als schwefelsaure vorhanden, so verwandelt man sie durch Zersetzung mittelst essigsaurer Baryterde in essigsaure; sind es Chlorüre und Bromüre, so wendet man dazu essigsaures Silberoxyd an; das eine oder das andere Salz bei Phosphoraten. Nitrate werden durch Glühen mit Schwefelsäure erst zerlegt und die schwefelsauren Salze dann durch essigsauren Baryt. Sind es pflanzensaure Salze, so verwandelt man sie durch Glühen in kohlensaure Salze und löst diese in Essigsäure auf.

LXX.

Umwandlung des Zuckers in Milchsäure.

Hr. Pelouze theilte der Pariser Akademie die Resultate einer Untersuchung des Hrn. Frémy mit, welche äusserst interessant sind (*Comptes rendus 1839. T. VIII. p. 960*). Dieser Chemiker fand, dass mehrere Schleimhäute und namentlich die Magenhaut des Kalbes (Laab), wenn sie mit destillirtem Wasser gewaschen sind, die Eigenschaft besitzen, den in Wasser gelösten Zucker in Milchsäure umzuwandeln. Diese Wirkung scheint unerschöpflich zu sein; Hr. Frémy hat wenigstens dieselbe Schleimhaut sehr oft angewendet. — Es ist diess ein neues für die Physiologie und physiologische Chemie höchst wichtiges Beispiel der *katalytischen Kraft* des Verdauungsapparates. Hr. Gay-Lussac bemerkt (*Compt. rend. T. IX. p. 46*), dass diess nicht allein bei der Magenhaut stattfände, sondern unter gewissen Umständen stets, wenn eine thierische Substanz mit einer vegetabilischen zusammenkommt. Milchsäure wird gebildet und die Fäulniss aufgehalten. Der Zucker bildet die Milchsäure sehr leicht durch Contact mit organischen stickstoffhaltigen Substanzen, namentlich bei 30 — 40°.

LXXI.

Analyse zweier Kali-Lithionglimmer.

Von

V. REGNAULT.

(Ann. des Mines III. S., T. XIII. p. 151.)

Diese Glimmerarten schmelzen sehr leicht, ohne bemerkbaren Verlust zu erleiden, und lassen sich dann sehr leicht pulvern.

1) *Rosenrother Lepidolith-Glimmer.* Sehr kleine rosenrothe Blättchen im Kaolin zerstreut, der in der Wiener Fabrik angewendet wird. Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.	4.	Mittel.	Sauerst.		Verh.
Kieselsäure	52,47	52,29	52,44		52,40	27,22	—	6
Thonerde	28,20	—	28,59		26,80	12,52	12,86	3
Manganoxyd				1,50	1,50	0,34		
Kali	13,72	9,04	9,22		9,14	1,55	4,22	1
Lithion		4,68	5,02		4,85	2,67		
Fluor	—	—	—	4,40	4,40.			

2) *Gelber Glimmer.* Breite, strohgelbe Blättchen.

	1.	2.	3.	Mittel.	Sauerst.		Verhältniss.
Kieselsäure	49,88	49,67		49,78	25,86		6
Thonerde	32,57	19,77	20,01	19,88	9,28	13,32	3
Eisenoxyd		13,27	13,18	13,22	4,04		
Kali	8,79	—	—	8,79	1,49	4,38	1
Lithion	4,15	—	—	4,15	2,89		
Fluor	—	—	4,24	4,24.			

Abgesehen vom Fluor ergiebt sich daraus die Formel:

$$(\ddot{Al}, \ddot{F})\ \ddot{Si} + (\dot{K}, \dot{L})\ \ddot{Si}.$$

Ohne zu wissen, welche Rolle das Fluor in diesen Verbindungen spielt, ist es unmöglich, eine definitive Formel für die Glimmerarten aufzustellen.

LXXII.

Ueber einige Varietäten des Diallags.

Von

V. REGNAULT.

(Ann. des Mines. Sér. III, T. XIII. p. 147.)

Die abweichenden Meinungen der Mineralogen über die Zusammensetzung des Diallags veranlassten den Verfasser, eine Anzahl von Analysen mit diesem Mineral vorzunehmen. Das

Mineral wurde in kohlensaurem Kali aufgeschlossen und mit Salzsäure behandelt und überhaupt nach gewöhnlicher Weise verfahren.

1) Diallag von Traunstein in Salzburg; bildete eine blättrige Masse von grüner Bronzefarbe, liess sich leicht in durchsichtige grünlich-graue Blättchen zerlegen. Das spec. Gew. betrug 3,115 bei 15°. Die Analyse gab bei 2 Proben:

	1.	Sauerst.	Verh.	2.	Sauerst.	Verh.
Kieselsäure	51,25		26,62 — 2	51,51		26,76 — 2
Kalk	11,18	3,14		14,42	4,05	
Magnesia	22,88	8,81	13,49 — 1	21,78	8,39	13,77 — 1
Eisenoxydul	6,75	1,54		5,82	1,33	
Thonerde	3,98			2,46		
Wasser	3,32			3,32		
	99,36			99,31.		

2) Diallag von Piemont. Dieses Mineral ähnelt von Ansehen dem vorigen sehr. Spec. 3,261.

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	50,05	26,09 — 2	
Kalk	15,63	4,39	
Magnesia	17,24	6,67	13,79 — 1
Eisenoxydul	11,98	2,73	
Thonerde	2,58		
Wasser	2,13		
	99,61.		

3) Diallag vom Gulsen in Steiermark; glänzende blättrige Masse, von kupferiger Bronzefarbe. Spec. Gew. 3,125.

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kieselsäure	56,41	29,30 — 2	
Magnesia	31,50	12,19	
Eisenoxydul	6,56	1,50	14,43 — 1
Manganoxydul	3,30	0,74	
Wasser	2,88		
	100,15.		

4) Diallag vom Ural; findet sich im Serpentin, ist graugrün, mit Blättern nach allen Richtungen hin durchwachsen.

		Sauerstoff.	Verhältn.
Kieselsäure	52,60	27,01 — 2	
Kalkerde	20,44	5,74	
Magnesia	16,43	6,36	13,32 — 1
Eisenoxydul	5,35	1,22	
Manganoxydul	Spuren		
Thonerde	3,27		
Wasser	1,59		
	99,68.		

5) Diallag von Ultenthal in Tyrol; hat Harzglanz, ist gelblich-grün. Spec. Gew. 3,241.

		Sauerstoff		Verhältniss.
Kieselsäure	55,84		28,99	2
Kalkerde	Spuren			
Magnesia	30,37	11,76	14,22	1.
Eisenoxydul	10,78	2,46		
Manganoxydul	Spuren			
Thonerde	1,09			
Wasser	1,80			
	99,88.			

Diese Analysen führen zur Formel:

$$(\dot{M}g_3, \dot{C}a_3, \dot{F}e_3, \dot{M}n_3)\ \ddot{S}i_2,$$

der des Pyroxens. Thonerde und Wasser erscheinen in veränderlicher Menge, jedoch entweicht letzteres bei 120° nur zum Theil.

Der grüne Diallag aus dem Euphotid von Corsica (*verde di Corsica*) zeigt eine ganz abweichende Zusammensetzung; doch ist die Analyse nicht als zuverlässig zu betrachten, da das Muttergestein nicht vollkommen entfernt werden konnte.

LXXIII.

Notiz über die Wärmeentwickelung in festen Verhältnissen.

Von

HESS.

(Vom Hrn. Vf. mitgetheilt aus dem *Bullet. de l' Acad. de Petersb.*)

Der Titel dieser Notiz, welcher ihren Inhalt deutlich ausspricht, überhebt mich jeder Einleitung. Ich werde mich darauf beschränken, das Verfahren auseinanderzusetzen, welches mich zu diesem Schlusse geführt hat. Ich bediente mich der Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt, die 1 bis 6 Atome Wasser auf 1 Atom Schwefelsäure enthielt, und beobachtete die Temperatur-Erhöhung, welche bei der Mischung dieser Säure mit einen Ueberschuss an Wasser entstand. Als ich

nun die entwickelte Wärmemenge auf dieselbe Menge wasserfreier Säure zurückführte, fand ich, dass die Zahlen, welche die relativen Mengen der entwickelten Wärme ausdrückten, Multipla waren, oder doch fast es waren: Ein Beispiel davon ist:

$\dot{H}_6 \ddot{S}$ entwickelte für	Gefunden.	Berechn.	Multipla.	Unterschied.
1 At. wasserfreie Säure	43,8	43,8	2	
				1
$\dot{H}_4 \ddot{S}$	67,2	65,7	3	
				1
$\dot{H}_3 \ddot{S}$	93,5	87,6	4	
				2
$\dot{H}_2 \ddot{S}$	132,6	131,4	6	
				4
$\dot{H} \ddot{S}$	222,5	217,8	10	

Man wird sich bald davon überzeugen, dass diese festen Verhältnisse eine grosse Analogie mit den bekannten festen Verhältnissen für die wägbaren Substanzen darbieten. In jedem Falle beweisen uns die entwickelten Wärmemengen, dass es mehr als drei bestimmte Verbindungen zwischen Wasser und Schwefelsäure giebt. Einerseits wissen wir, dass das erste Atom Wasser mit mehr Kraft zurückgehalten wird, als das zweite, das zweite mit mehr als die darauf folgenden, und die angeführten Zahlen beweisen, dass, je inniger die sich bildende Verbindung ist, desto grösser auch die entwickelte Wärmemenge sei.

Diess lässt uns hoffen, dass die genaue Wärmemessung uns ein relatives Maass für die Verwandtschaft darbieten und uns zur Entdeckung ihrer Gesetze führen wird.

Es ist wahr, dass der Fall, den ich anführe, noch der einzige mit hinreichender Sicherheit festgestellte ist; ich habe indessen schon mehrere gefunden, welche wenigstens annähernd sind.

Der Secretär der Academie, H. Fuss, und der Prof. Jacobi waren bei einer Reihe von Versuchen gegenwärtig und haben mir gestattet, sie als Zeugen der Genauigkeit der angeführten Resultate zu nennen.

Ich beschäftige mich damit, diese Versuche auf mehrere Substanzen auszudehnen und zu untersuchen, ob ein Wärme-Aequivalent existire oder nicht, das sich in allen Verbindungen von analoger Zusammensetzung wiederfindet.

LXXIV.

Ueber Kohlenmetalle.

Von

SAMUEL BROWN.

(Aus einem Schreiben an H. Hess. *Bullet. scient. T. V. p. 203.*)

— — Wenn man ein Sulfocyanür des Eisens, des Kupfers, Bleies, Zinks, Wismuths, Silbers, Zinns, Mangans durch Hitze zersetzt, mit der Vorsicht, die Luft abgeschlossen zu halten, so entwickelt sich Stickstoff und Schwefelkohlenstoff, und das Metall, welches im Apparat zurückbleibt, befindet sich im Zustande des einfachen Carbürs;

z. B. $Fe\,\dot{N}CS = Fe\,C + \dot{N} + CS_2$.

Wenn man derselben Behandlung ein Cyanür derselben Metalle unterwirft, so entweicht Stickstoff, und das Metall bleibt als Doppelcarbür zurück.

Die Carbüre besitzen folgende Eigenschaften: 1) Sie bieten den Anblick eines zarten, mehr oder weniger gefärbten Pulvers dar. 2) Sie sind sehr verbrennlich, und wenn sie sich von selbst an der Luft entzünden, so nehmen sie bald ein metallisches Ansehen an, mit Ausnahme des Mangans und des Eisens, welche in kohlensaure Salze übergehen. 3) Sie sind unschmelzbar und 4) unlöslich. Aber ungeachtet ihrer Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit bei jeder Temperatur, die ich hervorbringen konnte, habe ich sie doch in kleinen, durchsichtigen Octaëdern krystallisirt erhalten können, welche durch ihre optischen Eigenschaften dem *Diamant* gleichen.

Um dieses Resultat zu erhalten, bringt man das vollkommen getrocknete Cyanür oder Sulfocyanür in eine unten zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, deren Ende man darauf in einen rechten Winkel auszieht. Die Röhre wird so in ein Sandbad gebracht, welches man vorsichtig so weit erhitzt, bis die Masse den zur Zersetzung nöthigen Hitzgrad erhalten hat. — Zeigt sich ein Zeichen der Zersetzung, so mindert man die Hitze so weit, als unumgänglich nöthig ist, die Zersetzung zu unterhalten, und unterbricht sie nicht eher, als bis sie vollendet ist. Man findet das Carbür dann nicht in pulverförmigem Zustande und amorph, sondern glänzende Körner, die

durchsichtig, farblos, octaëdrisch sind und hart genug, um Glas zu schneiden. Auf diese Weise habe ich grosse Krystalle von Eisencarbür dargestellt (acier radical), welche so vollkommen den Edelsteinen gleichen, dass man sie dafür gehalten hat.

Die Erklärung dieser Sache scheint mir zu sein, dass, wenn die Molecüle einer festen Substanz langsam aus einem Körper, dessen Zusammensetzung sie ausmachen, ausgeschieden werden, sie sich von selbst in krystallinischer Aggregation anordnen.

LXXV.

Preisaufgaben der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Haarlem für 1839.

In der 87sten Sitzung am 18. Mai 1839 ist einer deutschen Abhandlung *„über die Entwickelung der Algen* etc.“ die goldene Medaille und eine Gratification von 150 holl. Guld. zuerkannt worden. Der Verfasser ist H. F. T. Kützing zu Nordhausen.

Die übrigen Fragen sind entweder gar nicht, oder nicht genügend beantwortet worden.

Die Gesellschaft erneut 9 Fragen und stellt neue auf, aus denen wir die chemischen herausheben:

Vor dem ersten Januar 1841.

1) Eine ausserordentliche Menge verschiedener Gasarten entweicht aus dem Schoosse der Erde, mit den Quellen der verschiedenen Länder. Diese Gasarten sind an verschiedenen Orten gesammelt und untersucht. Die Gesellschaft verlangt: „dass diese Prüfung auf die Quellen in den *Niederlanden* ausgedehnt werde, und wünscht, dass man sich durch genaue Versuche versichere, ob Gasarten in der That die Quellen bei ihrem Austritte begleiten, und in dem Falle der Bestätigung dieselben genau untersuche.

2) Welches sind die Substanzen, deren physikalische Eigenschaften verschieden sind, obgleich ihre chemische Zusammensetzung genau dieselbe ist, indem sie dieselben Elemente, in derselben Anzahl und in gleicher Art und Weise enthalten?

3) Ist die Substitutionstheorie von Dumas und Laurent auf

unbestreitbare Thatsachen gestützt, oder muss man annehmen, dass Liebig's Einwürfe dagegen hinreichend sind, um sie verwerfen zu müssen? Man wünscht, dass diese Fragen einer neuen Prüfung unterworfen werden und dass man untersucht, welche wichtige Fortschritte die organische Chemie davon erwarten darf, im Falle sie sich bestätigte.

4) Das Licht übt eine chemische Wirkung auf verschiedene Körper aus, welche sich unter andern in einer Farbenveränderung der Körper ausspricht. Die wichtige Anwendung, welche vor kurzem in England und Frankreich davon gemacht worden ist, hat den Wunsch erregt, dass diese chemische Wirkung mehr ergründet werde, als bisher geschehen ist. — Die Gesellschaft verlangt, dass die Einwirkung mit Sorgfalt studirt werde; dass man untersuche, welche Veränderungen die dahin gehörenden Körper erleiden, sowohl durch das zusammengesetzte weisse Licht, als auch durch das zerlegte; dass man den Einfluss der Intensität, der Polarisation zu bestimmen suche; endlich, dass man alle der Wirkung schädlichen und nützlichen Einflüsse untersuche.

5) Nach der neuen Gährungstheorie von Turpin soll diese Erscheinung nur von der Entwickelung von Kügelchen abhängen, welche den Hauptbestandtheil der Hefen ausmachen; eine Entwickelung, welche der Pflanzenkeimung ähnlich und wie diese von einer Kohlensäure-Bildung begleitet wäre. Obgleich die Gesellschaft entfernt ist, leugnen zu wollen, dass eine Menge von Thatsachen diese ingenieuse Theorie unterstützt, so glaubt sie doch, dass sie noch keineswegs bewiesen sei. Sie verlangt, dass sie neuen Prüfungen unterworfen werde und dass man durch wiederholte Beobachtungen untersuche, ob sie angenommen oder zurückgewiesen werden müsse.

Der Preis für eine genügende Antwort ist eine goldene Medaille, 150 holl. Gulden an Werth, und eine gleiche Gratification, wenn die Abhandlung derselben würdig befunden wird.

Sie müssen deutlich in holländischer, französischer, englischer, italienischer, lateinischer, oder deutscher Sprache (mit lat. Lettern) geschrieben sein, portofrei mit verschlossenem Zettel eingesendet werden an I. G. S. van Breda, Secrétaire perpétuel d. l. Soc. à Haarlem.

LXXVI.
Literarische Nachweisungen.

Ann. der Pharm. Von Wöhler u. Liebig. April 1839.

Ueber das Verhalten einiger Silbersalze im Wasserstoffgase. Von Wöhler. (Existenz eines Silberoxyduls Ag.)

Untersuchung der Mineralquellen zu Soden und Bemerkungen über die Wirkung der Salze auf den Organismus. Von J. Liebig.

Ueber einige Gegenstände der thierischen Chemie. Von Dr. J. Vogel. (Eiweissstoff, Faserstoff, Käsestoff, künstliche Chymification.)

Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit Basen und ihr Verhalten gegen Säuren mit Beziehung auf Peligot's Arbeit. Von W. Stein.

Apparat (Abbildung und Beschreibung) *zur Verdichtung der Kohlensäure. Von Thilorier.*

Dieselben. Mai 1839.

Vermischte Notizen. Von J. Liebig.

Theorie der Aetherbildung. Constitution des Aethers und seiner Verbindungen. Leichte Darstellung des reinen Salpeteräthers. Darstellung des Essigäthers. Zur Theorie der Essigbildung. Darstellung und Bildung des Mellonkaliums.

Liebig, über Zusammensetzung des Salicins und seine Zersetzungsproducte.

Bemerkungen über diesen Gegenstand. Von Piria.

Liebig, über die Zusammensetzung des Phloridzins und seine Zersetzungsproducte.

Verhalten der schwefligen Säure zur Arseniksäure.

Ueber Solanin. Von Reuling.

Dingler's polytechn. Journ. 1839. 1. u. 2. Juniheft.

1) Beschreibung einer Waage von einer neuen Construction und Angabe der Art, diese Waage zu justiren. Von Girgensohn.

Ueber Robiquet's Alizarin und Runge's Krapproth. Von Dr. Runge.

2) Ein neues vollkommen unschädliches etc. Haarvertilgungsmittel etc. Von Dr. Böttger. (Calciumsulfhydrat.)

Repert. f. d. Pharm. Von Buchner. Bd. XVI. 3.

Ueber die Heizung des Hrn. Joyce und deren Wirkung für die Gesundheit. Von A. Buchner sen.

Ueber jodhaltige Mineralwässer. Von Dr. Waltl.

Ueber den Amygdalingehalt der Zwetschensamen. Von Winkler.

Arch. d. Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Mai 1839.

Zur analyt. Chemie. Von. J. W. Döbereiner.

Untersuchung eines schwarzen Harnes. Von Dulk.

Ueber das Cicutin. Von Polex.

Vorläufige Notiz über das Chärophyllin. Von Polstorff.

Ueber Copal und Dammar und ihre Benutzung zu Lack. Von Gisecke.

Ann. d. Physik u. Chemie. Von Poggend. 1839. No. 5.

Ueber die Vorausbestimmung des spec. Gewichts einiger Classen chemischer Verbindungen. Von Kopp.

Ueber Sulfäthylschwefelsäure. Von Löwig.

Ueber Farbenerscheinungen an einem gelben Glase. Von Splittgerber.

Ueber die chem. Zusammensetzung des Datoliths und Botyoliths. Von Rammelsberg.

Ueber ein Fossil aus dem Basalt von Stolpen. Von Demselben.

Ueber die Zusammensetzung des Basalts von Stolpen. Von Sinding.

Ueber Andalusit und Chiastolith. Von Bunsen. (Sind identisch.)

Analyse des Phonoliths vom Marienberge in Böhmen. Von H. Meyer.

Ueber die chem. Zusammensetzung des Mikrolins. Von J. von Ewreinoff.

Ueber das Atomgewicht der Kohle. Von J. Berzelius. (Neue Versuche dienten zur Bestätigung der früher gefundenen Zahl.)

Fernere Nachrichten über das neue Metall. Von Berzelius.

Literatur.

An Introduction to the study of chemical Philosophy: being a preparatory view of the forces which concur to the production of chemical Phenomena. By J. Frederic Daniell, F. R. S. Prof. of Chemistry in King's College, London etc. 800 with numerous Illustrations, 165.

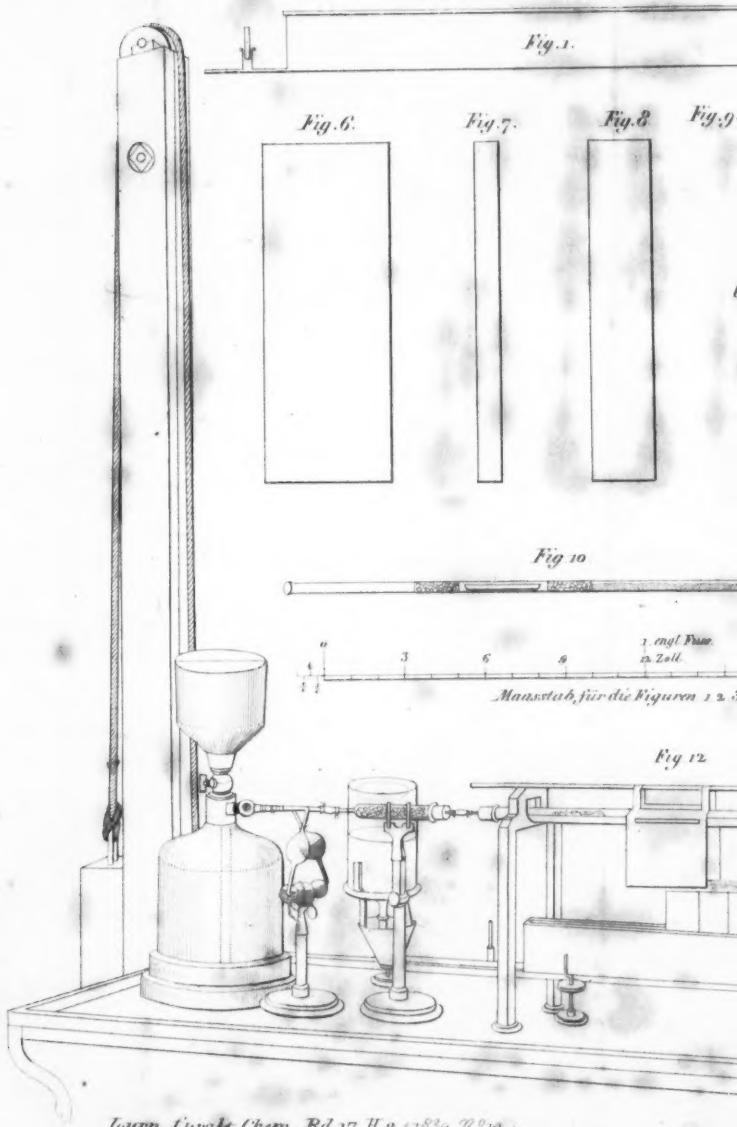
Instructions for the chemical analysis of organic bodies. By J. Liebig. Translated from the German, by William Gregory, M. D. F. R. S. E. M. R. A. Forming No. I. of „Griffin's Scientific Miscellany," an occasional publication of Treatises relating to Experimental Science.

Berichtigungen.

B. XVI. Heft 7. S. 439. Z. 9 von oben lies Sauerstoffmenge statt Stickstoffmenge.

B. XVII. Heft 5 u. 6. S. 303. Anm. lies $C_{20}H_{22}O_2$.

Guss und Druck von **Friedrich Nies** in Leipzig.



Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17 H. 2 (1839. N°10.)

Tab. I.

Fig. 2

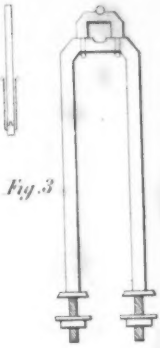


Fig. 3

Fig. 4

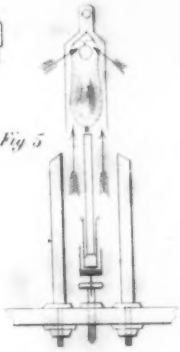


Fig. 5

8

Fig. 9.

Figuren 1 2 3 4 5 10

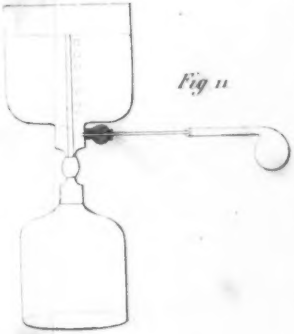


Fig 11

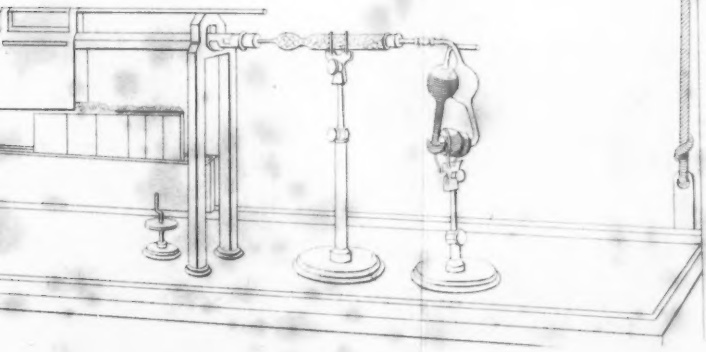



Fig 12